



# Nouveaux verres et vitrocéramiques transparents dans l'infrarouge pour l'imagerie thermique

Laurent Calvez

## ► To cite this version:

Laurent Calvez. Nouveaux verres et vitrocéramiques transparents dans l'infrarouge pour l'imagerie thermique. Matériaux. Université Rennes 1, 2006. Français. NNT: . tel-00133211

**HAL Id: tel-00133211**

**<https://theses.hal.science/tel-00133211>**

Submitted on 23 Feb 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° ORDRE : 3390

THESE

présentée

**Devant l'université de Rennes 1**

Pour obtenir

le grade de : **DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE RENNES 1**

**Mention : CHIMIE**

**PAR**

**Laurent CALVEZ**

Laboratoire Verres & Céramiques – Sciences Chimiques de Rennes

Ecole doctorale Sciences de la Matière

UFR Structure et Propriétés de la Matière

**Nouveaux verres et vitrocéramiques transparents dans  
l'infrarouge pour l'imagerie thermique**

SOUTENUE LE 18 Septembre 2006 devant la commission d'examen

**COMPOSITION DU JURY**

<b>J.-L. ADAM</b>	Directeur de recherche CNRS, Université de Rennes 1	
<b>G. CALAS</b>	Professeur, Université de Jussieu, Paris	<i>Rapporteur</i>
<b>F. LEFEVRE</b>	Architecte Optronique Passive, DGA	
<b>J. LUCAS</b>	Membre de l'institut, Université de Rennes 1	
<b>J. ROLLIN</b>	Directeur technique THALES-ANGENIEUX	<i>Invité</i>
<b>M. SIRIEIX</b>	Directeur technique et scientifique SAGEM Défense Sécurité	<i>Invité</i>
<b>F. TEYSSANDIER</b>	Directeur de recherche CNRS, Université de Perpignan	<i>Rapporteur</i>
<b>X. ZHANG</b>	Directeur de recherche CNRS, Université de Rennes 1	



## **Remerciements**

*Ces travaux ont été réalisés au laboratoire Verres et Céramiques de l'Université de Rennes 1 dirigé par Mr. Jean-Luc Adam. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire au cours de ces trois années ainsi que pour avoir accepté de juger cette thèse.*

*Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail. J'exprime toute ma gratitude à Mr. Lucas, membre de l'institut, pour avoir bien voulu présider le jury. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Mr. Callas, Professeur à l'Université de Jussieu, Mr. Teyssandier, directeur de recherche CNRS à l'Université de Perpignan, Mr. Lefèvre, ingénieur à la DGA, Mr. Sirieix, directeur technique et scientifique à la société SAGEM (Paris), ainsi qu'à Mr. Rollin, directeur technique à Thalès-Angénieux, qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury.*

*Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Mr. Zhang, pour ses conseils avisés, son imagination débordante et sa disponibilité, ainsi que pour ses encouragements répétés tout au long de ce travail. J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur Jacques Lucas pour les riches conversations scientifiques que nous avons pu avoir.*

*Je souhaite remercier l'ensemble des personnes qui m'ont aidé dans l'accomplissement de ce projet. Je remercie le plus chaleureusement possible Mr. Le Lannic et Mlle Casale pour m'avoir prêté leurs yeux d'experts lors de visualisations au MEB. Ma gratitude va également à Jean-Christophe Sangleboeuf pour son aide précieuse à la réalisation d'essais mécaniques avec une bonne humeur communicative, à Nathalie Audebrand pour avoir consacré une partie de son temps à l'analyse structurale de mes échantillons. Que Mr. Glouannec, professeur à l'UBS, soit ici remercié pour avoir effectué des mesures de conductivité.*

*Je n'oublierai pas de remercier Antoine Vacher et Mathieu Rose qui m'ont apporté un soutien et une touche de fantaisie au travail effectué au cours de leur stage.*



*Je souhaite ici remercier tous les gens du laboratoire. Malgré le karting, le bricolage, le badminton, etc..., Thierry (Pain) n'a jamais eu un coup de fatigue pour préparer les montages les plus compliqués soient-ils. Au même titre, je souhaite remercier Thierry (Jouan) pour avoir travaillé rapidement en gardant toujours sa bonne humeur. Je souhaite exprimer toute ma sympathie à Didier dont la force n'a d'égale que sa gentillesse. Merci à Catherine pour les mesures de viscosité, en espérant avoir été de bons conseils pour ta visite au bout du monde. Merci à Johann pour ses nombreux conseils scientifiques et sa grande disponibilité. Un grand merci à tous les permanents et à toute la bande de doctorants anciens et nouveaux qui m'ont fait passer d'agréables moments, la majorité d'entre eux, qu'ils soient Rennais, Nantais, Lavallois... n'oubliant jamais la petite phrase qui fâche dès le lundi matin : « Alors, Brest a encore perdu ce week-end ? ».*

*Merci aussi à tous mes amis qui m'ont apporté leur soutien et leur confiance depuis bien des années : Steph(s), Seb(s), Mick, Nat, Jaco, Erwan, Fofie, Fredo, Christelle, Flo, Youn, Totof, Solène(s), Juju, JB, Ben, Laurianne...*

*Mes derniers remerciements vont à toute ma famille, en particulier à mes parents et à ma sœur qui se sont toujours demandé 'à quand la fin ?', qui n'ont jamais douté et m'ont toujours soutenu. Mon ultime remerciement s'adresse à Anne-Laure, qui n'a cessé de m'encourager et a toujours trouvé les mots justes pour me remettre d'aplomb.*

# **SOMMAIRE**

<b><i>INTRODUCTION GENERALE</i></b>	<b>1</b>
-------------------------------------	----------

## **Chapitre 1 : Etat de l'art des vitrocéramiques**

<b>1 Introduction</b>	<b>5</b>
<b>2 Vitrocéramiques à base de verres d'oxydes</b>	<b>7</b>
2.1 Composition	7
2.2 Synthèse des verres	8
2.3 Traitement thermique	8
2.4 Principales vitrocéramiques commerciales	9
2.4.1 à faible coefficient de dilatation	9
2.4.1.1 ZERODUR	9
2.4.1.2 VISIONS et CorningWare	12
2.4.1.3 pour applications lasers	13
2.4.2 à forte tenue mécanique, thermique et propriétés diélectriques	13
2.4.3 à gravure photochimique	14
2.4.4 usinables ou moulables	15
2.4.4.1 MACOR	15
2.4.4.2 Vitrocéramiques biocompatibles	16
<b>3 Vitrocéramiques d'oxyfluorures</b>	<b>17</b>
3.1 Introduction	17
3.2 Synthèse des verres de départ	17
3.3 Verres dopés aux terres rares	18
3.4 Principales vitrocéramiques d'oxyfluorures transparentes	19
<b>4 Vitrocéramiques de chalcogénures</b>	<b>21</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>23</b>

## **Chapitre 2 : Verres et vitrocéramiques de chalcogénures à base de sulfures**

<b>1 Introduction</b>	<b>27</b>
<b>2 Système vitreux <math>\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}</math></b>	<b>29</b>
2.1 Synthèse des verres	29
2.2 Détermination du domaine vitreux	31
<b>3 Propriétés des verres</b>	<b>32</b>
3.1 Propriétés optiques	<b>32</b>
3.1.1 Gap électronique	32
3.1.2 Absorption multiphonon	34
3.1.3 Bandes d'absorption dues aux impuretés	34
3.1.4 Indice de réfraction linéaire	35
3.2 Propriétés thermiques	<b>35</b>
3.3 Propriétés physiques et mécaniques	<b>37</b>
3.3.1 Masse volumique	37
3.3.2 Coefficient de dilatation	38
3.3.3 Dureté Vickers	38
3.3.3.1 Définition	38
3.3.3.2 Principe de la mesure	39
3.3.4 Module d'Young	40
3.3.5 Ténacité	41
<b>4 Vitrocéramisation</b>	<b>43</b>
4.1 Contexte de l'étude	<b>43</b>
4.2 Considérations thermodynamiques	<b>43</b>
4.2.1 Naissance des germes	43
4.2.2 Croissance des germes	44
4.3 Optimisation des paramètres de nucléation-croissance	<b>46</b>
4.4 Détermination de l'énergie d'activation	<b>48</b>
4.5 Détermination du coefficient d'Avrami	<b>49</b>
4.6 Observation au microscope électronique à balayage	<b>50</b>
4.7 Diffraction RX	<b>51</b>
4.8 Approche structurale	<b>52</b>
<b>5 Propriétés des vitrocéramiques transparentes dans l'infrarouge</b>	<b>55</b>
5.1 Propriétés optiques	<b>55</b>
5.2 Propriétés mécaniques	<b>58</b>
<b>6 Conclusion</b>	<b>62</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>63</b>

# Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation de nouveaux verres de chalcogénures à partir du système $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$

<b>1 Introduction</b>	<b>65</b>
<b>2 Domaines vitreux connus à base de Ge-Sb-Se</b>	<b>67</b>
2.1 Ternaire Ge-Sb-Se	67
2.2 Ternaire $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-ZnSe/CdTe}$	70
<b>3 Recherche de nouvelles compositions vitreuses</b>	<b>72</b>
3.1 Synthèse des verres de chalcogénures	72
3.1.1 Contrôle de l'homogénéité	72
3.1.2 Purification	73
3.1.3 Distillation	74
3.2 Synthèse des verres de chalcogénures en système ouvert	78
3.2.1 Introduction	78
3.2.2 Mode opératoire	79
3.2.3 Transmission optique	80
3.2.4 Analyse chimique par EDS	82
<b>4 Systèmes ternaires <math>\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-halogénures d'alcalins ou de métaux}</math></b>	<b>83</b>
4.1 Propriétés des halogénures d'alcalins	83
4.2 Ternaire $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-MX}$	84
4.2.1 $\text{MX} = \text{CsX}$	84
4.2.2 $\text{MX} = (\text{Na/K})\text{X}$	86
4.2.3 $\text{MX} = \text{RbI}$	87
4.2.4 $\text{MX} = \text{CuI}$	88
4.2.5 $\text{MX} = \text{PbI}_2$	89
<b>5 Système ternaire <math>\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-matériaux réfractaires}</math></b>	<b>91</b>
5.1 Ternaire $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-La}_2\text{S}_3$	92
5.2 Ternaire $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-(B/Ga)P}$	92
5.2.1 Hypothèse structurale	94
5.2.1 Spectroscopie RMN	94
<b>6 Nouveaux verres sans Germanium <math>\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuI-PbI}_2</math></b>	<b>95</b>
6.1 Système $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-MX}$	95
6.2 Domaine vitreux $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuI-PbI}_2$	95
6.3 Transmission optique	96

<b>7 Durabilité chimique</b>	<b>98</b>
7.1 Résistance à la corrosion par l'air chaud	98
7.2 Résistance à la corrosion par l'eau chaude	98
7.3 Résistance aux agents acides	99
7.4 Résistance aux agents basiques	99
<b>8 Caractérisation des verres à base de <math>\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-MX}</math></b>	<b>103</b>
8.1 Masse volumique	103
8.2 Coefficient de dilatation	104
8.3 Dureté Vickers – Ténacité	105
8.4 Module d'Young	107
<b>9 Conclusion</b>	<b>109</b>
 <b>BIBLIOGRAPHIE</b>	 <b>111</b>

## Chapitre 4 : Vitrocéramiques transparentes à partir de systèmes

### GeSe<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-MX

<b>1 Introduction</b>	<b>113</b>
<b>2 Mode opératoire</b>	<b>114</b>
<b>3 Présentation des vitrocéramiques obtenues de façon contrôlable</b>	<b>116</b>
3.1 GeSe <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> - ZnSe / CdTe	116
3.2 GeSe <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> - CsCl	118
3.3 GeSe <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> - Cul	119
<b>4 Etude thermodynamique du verre 60GeSe<sub>2</sub>-30Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-10Rbl</b>	<b>123</b>
4.1 Méthode isotherme	123
4.2 Méthode non isotherme	125
4.2.1 Thermogrammes	125
4.2.2 Détermination de l'énergie d'activation	126
4.2.3 Calcul de l'exposant d'Avrami	127
4.3 Différenciation de la cristallisation surfacique et volumique	129
4.4 Cristallisation contrôlée du verre 60GeSe <sub>2</sub> -30Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> -10Rbl	131
4.5 Caractérisation des phases cristallisées	138
4.3.1 Diffraction RX	138
4.3.2 MEB	140
4.3.3 MET	141
<b>5 Propriétés thermo-mécaniques</b>	<b>143</b>
5.1 Dureté Vickers	143
5.2 Ténacité	144
5.3 Coefficient de dilatation	144
5.4 Conductivité thermique	145
5.4.1 Diffusion par méthode Flash	145
5.4.2 Capacité calorifique	146
5.4.3 Résultats et discussion	147
<b>6 Mise en forme par moulage</b>	<b>150</b>
6.1 Intérêts	150
6.2 Mode opératoire	150
6.3 Mesure de viscosité	151
6.4 Résultats et discussion	152
6.4.1 Composition 60GeSe <sub>2</sub> -30Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> -10Rbl	152
6.4.2 Composition 60GeSe <sub>2</sub> -30Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> -10CsI	153
<b>7 Conclusion</b>	<b>156</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>159</b>

# Chapitre 5 : Verres et vitrocéramiques transparentes du visible jusqu'à dans l'infrarouge

<b>1 Ternaire Ge-Ga-Se</b>	<b>161</b>
<b>2 Système <math>\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-MX}</math> (<math>\text{MX} = \text{halogénures d'alcalins}</math>)</b>	<b>163</b>
2.1 Domaines vitreux $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-MX}$	163
2.2 Elargissement du band-gap électronique	163
2.2.1 Effet de la substitution du Sb par Ga	163
2.2.2 Effet de l'addition d'halogénures d'alcalins	164
2.3 Evolution de la température de transition vitreuse	166
2.4 Evolution des propriétés thermiques et mécaniques	168
2.5 Purification	170
2.6 Résistance à la corrosion	173
2.6.1 Dans l'eau à température ambiante	173
2.6.2 Dans l'eau à 80°C	173
2.6.3 Dans l'acide	174
2.6.4 Dans la soude	175
<b>3 Etude thermodynamique du verre <math>60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsCl}</math></b>	<b>176</b>
3.1 Méthode non isotherme	176
3.1.1 Détermination de l'énergie d'activation	176
3.1.2 Calcul de l'exposant d'Avrami	177
3.2 Caractérisation des phases cristallisées	179
3.2.1 Diffraction RX	179
3.2.2 MEB	181
3.3 Evolution des propriétés	183
3.3.1 Optiques	183
3.3.2 Dureté-Ténacité	184
3.3.3 Coefficient de dilatation thermique	184
3.4 Aptitude à la mise en forme	186
3.4.1 Mesure de viscosité	186
3.4.2 Moulage et céramisation combinées	187
<b>4 Echange ionique dans le verre <math>56\text{GeSe}_2\text{-}24\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}20\text{KI}</math> par trempe chimique</b>	<b>190</b>
4.1 Introduction	190
4.2 Définition et théorie	191
4.3 Mode opératoire	193
4.4 Profil d'analyse chimique	195
4.5 Transmission	198

4.6 Flexion 3 points	199
4.7 Dureté surfacique	200
<b>5 Conclusion</b>	<b>202</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>203</b>
 <b>CONCLUSION GENERALE</b>	 <b>205</b>





# *Introduction*

## *générale*



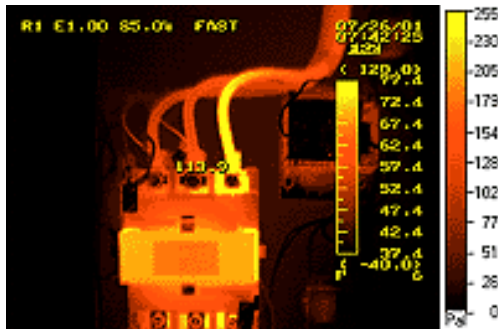
## *Introduction générale*

Découvert au 19<sup>ème</sup> siècle, le phénomène de l'émission infrarouge a connu ses premières applications au cours de la seconde guerre mondiale. La vision infrarouge est aujourd'hui un élément clé des systèmes de défense et trouve des applications émergentes dans de nombreux domaines. Aussi, au cours des dernières années, des percées technologiques ont permis de développer des applications scientifiques atteignant un haut degré de performance, ou aussi d'envisager d'adapter cette technologie à une production de masse par une diminution des coûts.

L'émission d'un corps est directement liée à sa température. Ainsi plus un corps est chaud, plus il émet de rayonnements électromagnétiques et plus son rayonnement se décale vers les courtes longueurs d'ondes. Un corps noir commence à émettre dans le visible quand sa température est supérieure à 1000K ; la surface du soleil qui est à environ 6000K émet le maximum d'énergie dans le domaine UV-visible entre 200 et 800 nm. Les corps dont la température avoisine 300K, proche de la température ambiante, émettent le maximum de lumière dans le moyen infrarouge entre 8 et 12  $\mu\text{m}$ .

Les technologies modernes couvrent un domaine d'utilisation de plus en plus vaste dans le rayonnement infrarouge. En conséquence, la mise au point de caméras thermiques ou autres sondes IR nécessite le développement de matériaux, dont des verres transparents, dans ce domaine spectral. Ces systèmes de thermographie infrarouge sont essentiellement utilisés pour des applications militaires (guidage, vision nocturne ou par mauvais temps, surveillance...)

Le champ d'application dans le domaine civil s'étend chaque jour et les marchés émergents se situent dans des domaines aussi variés que la médecine, la lutte contre les défauts d'isolation thermique, la surveillance policière, la détection d'intrusions nocturnes, l'aide à la prise de décision dans le domaine de la sécurité civile (pompiers, sauveteurs). Le domaine le plus spectaculaire, qui va concerner rapidement le grand public est l'aide à la conduite de nuit par repérage anticipé 'd'objets chauds' dans le champ de vision du conducteur.



(Image IR)



(Image visible)

### ***Observation d'un système électrique par caméra infrarouge***

L'imagerie infrarouge nécessite des optiques spécifiques, qui se trouvent être rarement transparentes dans le domaine du visible. L'élaboration de matériaux transparents dans l'infrarouge est difficile et coûteuse. Le matériau actuellement le plus utilisé pour la fabrication d'optique pour caméras thermiques est le germanium monocristallin. Il présente le désavantage d'être cher, d'être semi-conducteur (sa transparence diminue lorsque la température augmente) et nécessite en outre un usinage complexe par tournage diamant pour sa mise en forme. Cette situation rend difficile la réduction des coûts de fabrication d'optiques en germanium.

Il en est de même du ZnSe, autre candidat à la fabrication d'optiques pour les bandes d'atmosphère 3-5 et 8-12  $\mu\text{m}$ . La préparation de ce composé par la méthode dite CVD 'Chemical Vapor Deposition' nécessite la maîtrise du dépôt entre une phase gazeuse de Zn et de sélénium hydrogéné  $\text{H}_2\text{Se}$ . Ce procédé est difficile à contrôler et le rendement de fabrication est faible. Ces deux matériaux, Ge monocristallin et ZnSe polycristallin présentent l'inconvénient d'être des solides ne possédant aucun domaine viscoplastique permettant une éventuelle mise en forme par pressage.

Des recherches ont démontré que les verres à base de chalcogénures ont la propriété d'être très transparents dans l'infrarouge, leur fenêtre de transparence comprenant les deux fenêtres atmosphériques 3-5 et 8-12  $\mu\text{m}$ . Les verres de chalcogénures tels que le GASIR, AMTIR, IG, sont à ce jour des alternatives envisageables pour remplacer les monocristaux de germanium dans des systèmes à faibles coûts. Cependant, ces verres comme tous les verres souffrent de médiocres propriétés mécaniques liées à une faible résistance aux chocs thermiques et mécaniques. Ils présentent aussi une forte dispersion chromatique (variation de

l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde :  $dn/d\lambda$ ). Au même titre que pour les verres sodo-calciques qui ont largement été étudiés, la génération contrôlée de nanoparticules au sein de verres IR devrait se traduire par une amélioration significative des propriétés mécaniques.

Jusqu'à présent, les études réalisées sur des vitrocéramiques de chalcogénures ont toujours conduit à l'obtention de gros cristaux de taille incontrôlable rendant le composite verre / cristal opaque à l'infrarouge, ou à l'obtention de petits cristaux en proportion trop limitée pour en améliorer significativement les propriétés thermomécaniques.

L'objet de notre recherche a donc consisté à découvrir des verres de base, transparents dans l'infrarouge, à partir desquels nous effectuerons une dévitrification partielle et contrôlée afin d'améliorer significativement les propriétés thermomécaniques tout en maintenant une bonne transmission dans l'infrarouge. L'objectif est d'optimiser la phase de nucléation du verre et, par la suite, de contrôler la vitesse de croissance des cristaux dans la matrice vitreuse. Dans le but de diminuer les coûts de production, des études de mise en forme de vitrocéramiques par moulage ont été réalisées. Les verres de chalcogénures présentent à la fois les qualités de transparence dans l'infrarouge et des possibilités de mise en forme par moulage en utilisant l'avantage intrinsèque des solides vitreux, à savoir leur aptitude à devenir des solides plastiques quand ils sont chauffés au-dessus de leur température de transition vitreuse  $T_g$ .

La première partie de ce manuscrit est consacrée à l'état de l'art des vitrocéramiques que ce soit à partir de verres d'oxydes, d'oxyfluorures ou de chalcogénures. Nous développerons en particulier l'impact de la génération de particules au sein de la matrice vitreuse sur les propriétés mécaniques.

Ensuite, nous détaillerons la phase d'élaboration des verres de chalcogénures à base de soufre. Nous discuterons les différentes méthodes permettant la caractérisation thermique, mécanique et optique des verres, en fonction de la composition. Nous étudierons l'aptitude de ces verres à la céramisation contrôlée.

Afin d'augmenter la bande de transmission vers les grandes longueurs d'onde, en particulier la bande 8-12  $\mu\text{m}$ , nous montrerons l'intérêt d'utiliser les chalcogénures lourds à base de sélénium. Le système binaire  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$  modifié par des halogénures d'alcalins ou métalliques fera l'objet d'une étude approfondie. Ainsi nous étudierons, les propriétés thermomécaniques de ces verres (module élastique, dureté, ténacité, durabilité chimique...) en fonction des composés incorporés. Les résultats obtenus seront discutés en relation avec des hypothèses structurales.

Par la suite, nous traiterons l'aptitude de ces compositions à cristalliser de façon homogène et contrôlable. Des études thermodynamiques détaillées de compositions spécifiques seront décrites afin d'optimiser la cristallisation de nanocristaux au sein de la matrice vitreuse. Nous proposerons également de nouvelles méthodes permettant une amélioration des propriétés mécaniques surfaciques par échange ionique ou par cristallisation surfacique.

Finalement, nous étudierons différentes possibilités de décaler le band-gap des verres vers le visible tout en maintenant une large transmission dans le moyen IR. Les verres obtenus, transparents à la fois dans le visible et le moyen infrarouge, feront l'objet d'études de vitrocéramisation et d'échange ionique dans le but d'améliorer leurs propriétés mécaniques.

# Chapitre I

## *Etat de l'art des vitrocéramiques*





## **1 Introduction**

Les vitrocéramiques sont définies comme des composites constitués de cristaux au sein d'une matrice vitreuse. Elles forment aujourd'hui un matériau à part entière. Ce nouveau type de matériau possède des propriétés exceptionnelles qui peuvent être ajustées en fonction des applications envisagées. La naissance de cristallites, dont la taille varie généralement de quelques nanomètres à 1  $\mu\text{m}$ , permet la modification de propriétés telles que ses propriétés mécaniques (dureté, ténacité,...), thermiques, électriques ou modifie ses propriétés optiques par cristallisation de terres-rares. Il devient alors possible, de concevoir une vitrocéramique aux propriétés souhaitées.

S.D. Stookey inventa la première vitrocéramique dans le milieu des années 1950. Son idée première était de précipiter des particules d'argent dans un verre de silicates d'alcalins dans le but d'obtenir une image photographique permanente [1-2]. Il fut la première personne à tenter de cristalliser des phases à faible coefficient de dilatation thermique telles que le  $\beta$ -spodumène étudié en 1951 par Hummel, dans le but de créer des vitrocéramiques résistantes aux chocs thermiques [3]. Cependant la production industrielle de matériaux vitrocéramiques, nécessite de maîtriser intégralement le processus de nucléation – croissance de cristallites, c'est à dire de contrôler les paramètres essentiels que sont le temps et la température de recuit des verres. Ainsi, deux ans après la mise au point de la première vitrocéramique à faible coefficient de dilatation dans un verre d'alumino-silicate avec insertion de l'oxyde de titane comme agent nucléant, les premières vitrocéramiques commercialisables (Corningware<sup>®</sup>) [4] furent réalisées.

Les recherches théoriques et appliquées - principalement basées sur la cristallisation contrôlée des verres lors de ces dernières quarante années, ont entraîné une rapide évolution technologique permettant ainsi de rendre ce matériau accessible au plus grand nombre. En effet, les applications réelles ou envisagées des vitrocéramiques sont aujourd'hui très diversifiées autant dans le domaine passif (plaque de cuisson, miroir de télescope, ...) que dans le domaine actif (lasers, réémission,...). Le principal avantage des vitrocéramiques par rapport aux céramiques conventionnelles réside dans la possibilité de créer des formes complexes par moulage sans aucune forme d'usinage.

Réaliser un état de l'art des vitrocéramiques est un exercice vaste et laborieux. Nous nous sommes donc limités, dans ce chapitre, à l'étude des matériaux constituant des vitrocéramiques transparentes, en détaillant leurs principales caractéristiques, sans argumenter sur les phénomènes de nucléation - croissance et de séparation de phase.

La première partie consistera à détailler les principales vitrocéramiques industrielles obtenues à partir de verres de silicates ainsi que leurs caractéristiques fondamentales. Nous nous intéresserons dans une seconde partie aux vitrocéramiques d'oxyfluorures dopés aux terres-rares, développées pour des applications actives. Enfin, nous présenterons les vitrocéramiques les plus récemment inventées, à base de verres de chalcogénures qui ont la particularité de transmettre dans l'infrarouge moyen et lointain.

## 2 Vitrocéramiques à base de verres d'oxydes

### 2.1 Composition

Les verres d'oxydes sont souvent constitués de plusieurs composés qui ont chacun un rôle déterminé : formation de verre, diminution de la température de transition vitreuse, agents nucléants, affinage... Il est cependant possible d'obtenir des verres avec un seul composant  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Mais ceux-ci, hormis  $\text{SiO}_2$ , sont chers ( $\text{GeO}_2$ ) ou hygroscopiques ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) et donc non utilisables individuellement. Dans le but de diminuer les coûts de production, les verres fabriqués industriellement mélangent la silice  $\text{SiO}_2$  en forte proportion à des modificateurs de réseau tels que les alcalins  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  qui permettent une diminution des températures de fusion du verre de base par formation de liaisons Si-O non pontantes. Une liste non-exhaustive des composés susceptibles d'être contenus dans des verres et vitrocéramiques d'oxydes, ainsi que leur rôle, est présenté dans le tableau suivant :

**Tableau I.1. Rôles des additifs présents dans des verres de silicate.**

Formateurs de verre	$\text{SiO}_2$ , $\text{GeO}_2$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{As}_2\text{O}_3$ , $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , $\text{TeO}_2$ , $\text{SeO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Ge}_2\text{O}_3$ , $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{WO}_3$ , $\text{MoO}_3$ ...
Modificateurs de réseau - Fondants	$\text{CaO}$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{BaO}$ , $\text{PbO}$ , $\text{BrO}$ ...
Colorants	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CoO}_2$ , $\text{MgO}_2$ , $\text{CuO}_2$ ...
Décolorants	Antimoine ou manganèse...

L'ajout d'agents nucléants dans des proportions variant de quelques ppm à plus de 4% atomique, tels que  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , facilite l'obtention de la germination dans le volume. Une cristallisation contrôlée à partir d'éléments nucléants permet le développement de cristaux nanométriques, orientés aléatoirement, sans vide, fissures ou autres porosités et, par conséquent, facilite l'obtention de vitrocéramiques transparentes.

La principale caractéristique des verres à base de silice est leur transparence à la lumière du visible jusqu'à 3 à 5  $\mu\text{m}$ . De plus, ces verres présentent une grande stabilité thermique et une résistance très élevée à la corrosion.

## 2.2 Synthèse des verres

Les verres d'oxydes sont traditionnellement obtenus en chauffant, jusqu'à fusion, divers composés. Après un palier d'affinage de quelques heures à haute température, le mélange liquide est coulé dans un moule. Le verre obtenu est ensuite recuit à une température proche de la température de transition vitreuse  $T_g$  afin de minimiser les tensions internes. La qualité du verre initial est déterminante dans le développement de la qualité de la vitrocéramique. La pureté finale de la vitrocéramique dépendra en majeure partie des éléments utilisés pour former le verre, il est donc important de choisir des éléments de départ d'une extrême pureté.

D'autres techniques telles que les procédés sol-gel, sous phase vapeur (évaporation sous vide, Chemical Vapor Deposition...) peuvent également être utilisées pour obtenir des verres d'oxydes.

## 2.3 Traitement thermique

Il existe aujourd'hui de nombreuses méthodes de synthèse de vitrocéramiques de silicates. Celles-ci sont généralement obtenues en contrôlant la cristallisation du verre de base. Le traitement le plus utilisé reste le traitement thermique, il consiste à chauffer le verre de base à température adéquate (supérieure à  $T_g$ ) dans le but de créer des nucléi stables dans le volume du verre puis d'augmenter cette température à un second palier, conduisant à une croissance contrôlée des cristaux.

De nombreux ouvrages mentionnent la difficulté d'adapter des processus à la fabrication industrielle [5-6].

## 2.4 Principales vitrocéramiques commerciales

Une vitrocéramique peut contenir un fort taux de matrice vitreuse résiduelle ou être fortement cristalline. Elle peut être constituée d'une ou plusieurs phases cristallisées avec des tailles de cristaux parfois hétérogènes, et ces paramètres sont déterminants dans le comportement final de la vitrocéramique.

A ce jour plusieurs systèmes vitreux permettent la commercialisation de vitrocéramiques dans des domaines d'applications variés. Nous nous sommes essentiellement focalisés sur les vitrocéramiques industrielles dont l'intérêt et la reproductibilité ont été démontrés à grande échelle. Elles sont résumées ci-dessous :

- $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  : à faible coefficient de dilatation
- $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  : à base de cordiérite (aux bonnes tenues mécaniques, thermiques et aux propriétés diélectriques intéressantes)
- $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  : ayant la capacité à être gravées photo-chimiquement
- $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  : vitrocéramiques néphélines à forte dureté par compression
- $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$  : 'fluormica' présentant la possibilité d'être façonnées
- $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  : vitrocéramiques à faible coût, fabriquées à partir de matériaux naturels et de scories

#### **2.4.1 à faible coefficient de dilatation**

La cristallisation de phases ayant des coefficients de dilatation négatifs (le composé se rétracte par augmentation de la température), permet l'obtention de vitrocéramiques à coefficients de dilatation proches de zéro. Cette caractéristique confère à celles-ci une excellente résistance aux chocs thermiques. En effet, il est prouvé que plus le ratio coefficient de dilatation ( $\alpha$ )/ conductivité thermique est faible, plus la résistance de la vitrocéramique aux chocs thermiques est importante [7].

Le système  $(\text{Li}_2\text{R})\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , R étant un cation divalent tel que  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ , a longuement été étudié et a permis la production de vitrocéramiques à coefficient de dilatation thermique nul dans différentes gammes de température.

##### **2.4.1.1 ZERODUR**

Le tableau I.2 présente les compositions de trois verres commercialisés actuellement par différentes compagnies. A noter que les vitrocéramiques VISIONS et CorningWare sont utilisées dans la fabrication de plaques de cuisson ou d'ustensiles de cuisine, le ZERODUR

principalement pour les miroirs de télescope, le Narumi ou encore le ROBAX [8] pour les vitres de cheminées ou de fours.

Dans ce type de vitrocéramique, le verre résiduel est composé d'une phase d'aluminosilicate qui sépare les nombreux cristaux de  $\beta$ -quartz et de  $\beta$ -spodumène ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ). La cristallisation de ces deux phases a été facilitée par l'incorporation de  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ , en tant qu'agents nucléants. L'oxyde d'arsenic est un élément essentiel de la vitrocéramique car il permet de purger les verres de ses bulles. Les métaux de transition tels que le chrome, le cobalt, le titane donnent une teinte brunâtre à la vitrocéramique.

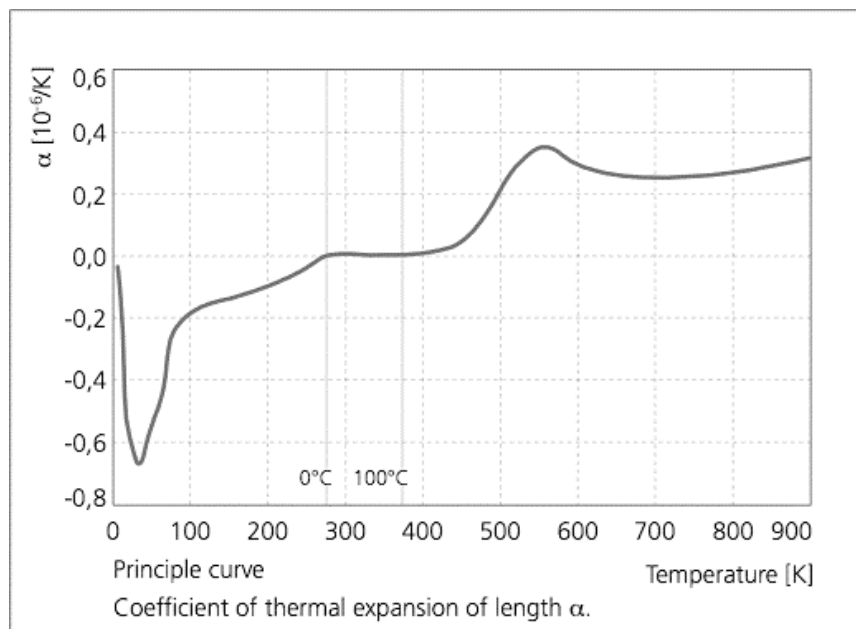
**Tableau I.2. Composition des vitrocéramiques transparentes basées sur des solutions solides de  $\beta$ -Quartz (en pourcentage massique)**

	VISIONS (Corning)	ZERODUR (Schott)	Narumi (Nippon Electric)	Corningware	Rôle
$\text{SiO}_2$	68.8	55.5	65.1	69,7	oxydes appartenant aux cristaux formés
$\text{Al}_2\text{O}_3$	19.2	25.3	22.6	17,8	
$\text{Li}_2\text{O}$	2.7	3.7	4.2	2,8	
$\text{MgO}$	1.8	1.0	0.5	2,6	
$\text{ZnO}$	1.0	1.4		1	
$\text{P}_2\text{O}_5$		7.9	1.2		
F			0.1		
$\text{Na}_2\text{O}$	0.2	0.5	0.6	0,4	oxydes du verre résiduel
$\text{K}_2\text{O}$	0.1			0,2	
$\text{BaO}$	0.8				
$\text{TiO}_2$	2.7	2.3	2.0	4,7	agents nucléants
$\text{ZrO}_2$	1.8	1.9	2.3	0,1	
$\text{As}_2\text{O}_3$	0.8	0.5	1.1	0,2	agent fixant
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.1	0.03	0.03	0,1	colorants
CoO	50 ppm				
Cr $_2\text{O}_3$	50 ppm				
Phases cristallisées	$\beta$ -Quartz	$\beta$ -Quartz $\beta$ -Spodumène	$\beta$ -Quartz	$\beta$ -Quartz $\beta$ -Spodumène	

A ce jour, la vitrocéramique ZERODUR<sup>®</sup> commercialisée depuis 1968 par Schott est la plus répandue dans le monde. Le verre de base subit des traitements thermiques qui permettent de convertir approximativement 75% de la matrice vitreuse dans une phase cristallisée du quartz; les cristaux ainsi obtenus ont une taille d'environ 50 nanomètres de diamètre. Le taux partiel de cristallisation peut être contrôlé entre 70 et 78% afin d'ajuster au mieux le coefficient de dilatation thermique dans la gamme de température désirée. Le Zerodur reste relativement transparent à l'œil car les indices de réfraction de la matrice vitreuse et de la phase cristallisée sont proches. Cependant la dispersion créée par la présence

de nanocristaux empêche toute utilisation du Zerodur dans des optiques passives, c'est à dire pour transmettre de la lumière [9-11].

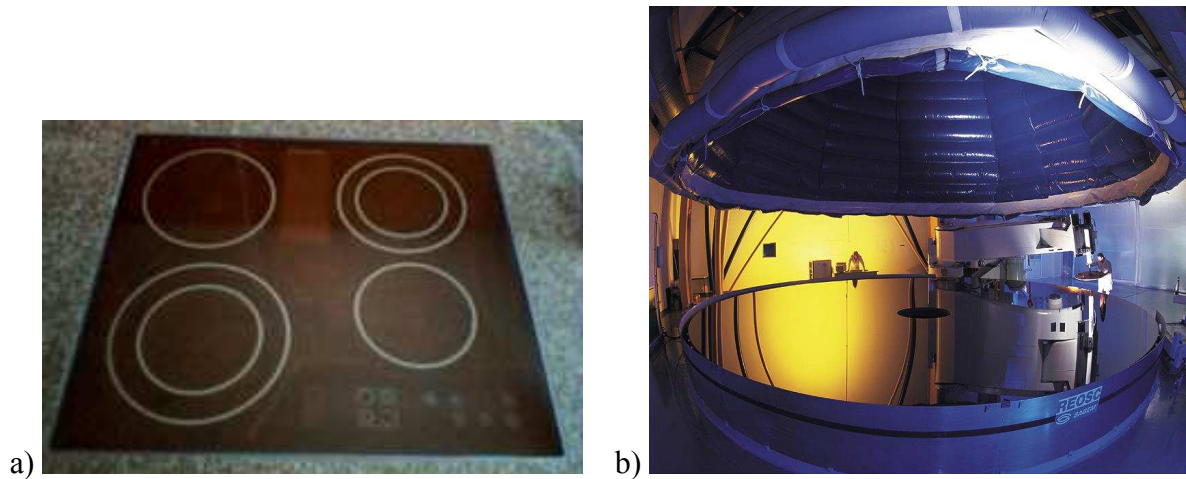
Dans ce matériau composite, la phase vitreuse possède un coefficient de dilatation positif tandis que celui de la phase cristalline est négatif à température ambiante. Le matériau composite possède un coefficient de dilatation thermique qui peut être ajusté à zéro à la température d'utilisation désirée. La figure I.1 montre la variation du coefficient de dilatation de la vitrocéramique en fonction de la température. Une série de traitements thermiques permet d'obtenir des coefficients de dilatation très précis qui peuvent varier de  $\pm 0,15 \times 10^{-6}/K$ .



***Fig. I.1. Variation du coefficient de dilatation de la vitrocéramique en fonction de l'évolution de la température***

Les exemples d'utilisation les plus connus du ZERODUR sont des plaques de cuisson et les grands miroirs astronomiques Very Large Telescope (figure I.2).





**Fig. I.2. Plaque de cuisson en vitrocéramique (a), grand miroir astronomique (b)**

#### 2.4.1.2 VISIONS (1990) et Corning Ware (1956) (Corning)

Les vitrocéramiques VISIONS ont été plus récemment (depuis 1990) mises sur le marché sous diverses formes : casseroles, ustensiles de cuisine, vitres de cheminées, etc. Ces vitrocéramiques sont des récents dérivés des PYROCERAM mais, contrairement à ces dernières qui sont blanches, elles restent transparentes dans le visible. Une densité de particules de  $\beta$ -quartz de  $5 \times 10^{21}/\text{m}^3$  d'environ 60 nm a été calculée à partir de photographies réalisées à l'aide d'un Microscope Electronique à Transmission (MET). Cette vitrocéramique possède un coefficient de dilatation thermique de  $7.10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  dans une gamme de températures variant de 0 à  $500^{\circ}\text{C}$ , ce qui lui confère une excellente résistance aux chocs thermiques [12]. Bien que son coefficient de dilatation thermique soit proche de celui de la silice, cette vitrocéramique possède de meilleures propriétés mécaniques, une mise en forme facilitée et un coût diminué.

Les vitrocéramiques développées par Corning (Corning Ware) utilisent le même système vitreux avec des traitements thermiques proches de  $1100^{\circ}\text{C}$ . La composition de ce verre est détaillée dans le tableau I.2. La phase  $\beta$ -quartz évolue irrémédiablement vers une phase  $\beta$ -Spodumène entre  $900^{\circ}\text{C}$  et  $1000^{\circ}\text{C}$ . De plus, lorsque le  $\text{TiO}_2$  est utilisé en tant qu'agent nucléant, il génère un développement de la phase rutile. La cristallisation de cette phase conduit à une augmentation de la taille des grains, à une élévation de l'indice de réfraction et à une biréfringence, rendant le matériau totalement opaque. Un taux de cristallisation proche de 93% permet d'obtenir un coefficient de dilatation de  $12.10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  entre

0 et 500°C et une résistance à la flexion d'environ 100 MPa soit un facteur 2 à 3 par rapport au verre de base. Ces vitrocéramiques à fortes propriétés mécaniques sont utilisées pour fabriquer des ustensiles de cuisine ou encore des régénérateurs d'échange thermique [13].

#### 2.4.1.3 pour applications lasers

En 1972, les premières vitrocéramiques dopées aux terres-rares pour des applications de lasers pulsés ont été décrites par Rapp et Chrysochoos [14]. Les verres de base ont été synthétisés dans le système  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  avec addition de nucléants ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ ) et un dopage au  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Avec un traitement thermique approprié, une vitrocéramique transparente contenant 75% de cristaux de  $\beta$ -quartz de 10 à 30 nm a été réalisée. Cependant, les ions  $\text{Nd}^{3+}$ , exclus de la phase cristalline et accumulés dans la matrice vitreuse, n'ont pas permis d'améliorer significativement les propriétés spectroscopiques de la terre-rare du matériau.

L'année suivante, Muller et Neuroth [15] ont démontré la possibilité d'émission de lasers pulsés dans des vitrocéramiques dopées aux  $\text{Nd}^{3+}$  ou la phase  $\beta$ -quartz a précipité avec deux autres phases par addition de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Pour la première fois, il a été supposé que l'arrangement cristallin puisse avoir une influence sur les propriétés des ions  $\text{Nd}^{3+}$ . Ce papier indique que d'importants changements de la forme des spectres optiques des ions  $\text{Nd}^{3+}$  ont été observés dans la vitrocéramique par rapport au verre non traité. Cependant, le rendement laser n'a pas augmenté dans la vitrocéramique pour cause de pertes par diffusion. Par la suite, les recherches ont évolué vers le dopage de nouvelles compositions vitreuses à base d'oxyfluorures.

#### **2.4.2 à forte tenue mécanique, thermique et propriétés diélectriques**

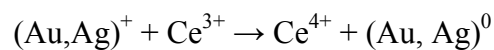
Des essais de céramisation de verres appartenant au système  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ont permis l'obtention de vitrocéramiques à fortes tenues thermo-mécaniques. Les vitrocéramiques contenant un fort taux de cristaux de cordiérite ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) sous forme hexagonale présentent des résistances mécaniques et thermiques très intéressantes. Ainsi, dans la vitrocéramique 'Corning code 9606', diverses phases ont pu être observées : cordiérite, cristobalite (phase stable de la silice pour une température supérieure à 1470°C), rutile ( $\text{TiO}_2$ ), magnésium dititanate avec un faible taux de verre résiduel. Ces composites

présentent une résistance élevée à la rupture ( $K_{IC}=2.2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ), une faible conductivité thermique  $0.009 \text{ cal/s.cm.}^{\circ}\text{C}$ , une dureté Knoop de 700, une constante diélectrique de 5,5 et une tangente de perte de 0,0003 à 8.6GHz [16].

La difficulté majeure pour l'obtention de ces vitrocéramiques réside dans la modification de densité des phases cristallisées, qui entraîne de fortes contraintes mécaniques. En effet, à haute température ( $1010^{\circ}\text{C}$ ), la transformation de diverses phases métastables sous forme de cordiérite induit une augmentation de volume. Un ajustement de la température de cristallisation est nécessaire pour minimiser les écarts de densité. Cet ajustement permet, en outre, d'éviter toute apparition de fissures par le développement d'une phase vitreuse à comportement plastique de basse viscosité. L'assemblage final obtenu par traitement à  $1260^{\circ}\text{C}$  aboutit à une bonne stabilité thermique sans retour à des phases préliminaires lors du refroidissement à température ambiante.

#### 2.4.3 à gravure photochimique

Certains verres dits photo-sensitifs ont été étudiés principalement dans le système  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  [17-20]. Ces verres contiennent en faible quantité, 0,01 à environ 0,1% massique, les éléments Ag, Cu, Au. La nucléation de particules est possible par irradiation des verres à des longueurs d'onde comprises entre 300 et 350 nm et par traitements thermiques ultérieurs. Cette technique de traitement est très intéressante car elle permet de contrôler l'endroit où se produira la nucléation. Ce phénomène est généré par l'absorption de la lumière UV par des photoélectrons, conduisant à la formation de nouveaux photoélectrons et à la nucléation de particules métalliques, par exemple :



Certains verres à base de silicate de lithium possèdent des propriétés de gravure remarquables. La cristallisation de métasilicate de lithium ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) sous forme dendritique, aux abords des colloïdes métalliques obtenus par irradiation, facilite la gravure par acide HF. Il est alors possible en sélectionnant les parties irradiées de contrôler la gravure. Un second traitement UV puis thermique permet d'obtenir une phase stable de disilicate de lithium ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) et du quartz  $\alpha$ . La vitrocéramique finale est résistante, tenace, et reproduit fidèlement le modèle photogravé. La vitrocéramique Fotoceram développée par Corning peut

être citée comme exemple. Les intéressantes propriétés diélectriques et la forte résistivité à haute température font que cette vitrocéramique possède de nombreuses applications : bloc magnétique de têtes d'enregistrements, dispositifs hydrauliques...

## 2.4.4 vitrocéramiques usinables et moulables

### 2.4.4.1 *MACOR*® (*Corning code 9658*) 1970

On rappelle ici qu'un matériau vitreux est généralement considéré comme non usinable en raison de la faible résistance à la propagation de fissures. MACOR 'Machinable Glass Ceramic' est une vitrocéramique blanchâtre, composée d'environ 55% d'une phase de fluorophlogopite de mica ( $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ ) et 45% de verre borosilicate [21-22]. Ces vitrocéramiques sont blanches. La composition du verre de base et les propriétés de la vitrocéramique obtenue sont indiquées dans les tableaux I.3 et I.4 ci-dessous :

**Tableau I.3. Composition du verre MACOR**

	% massique
$\text{SiO}_2$	46%
$\text{MgO}$	17%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16%
$\text{K}_2\text{O}$	10%
$\text{B}_2\text{O}_3$	7%
F	4%

**Tableau I.4. Principales caractéristiques de la vitrocéramique MACOR**

Limite d'utilisation	1000°C
Résistivité à 25°C	$> 10^{16}$ ohm/cm
Conductivité thermique à 25°C	1,46 W/m°C
Coefficient de dilatation 25-300°C	$9,3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
Densité	2,52 g/cm <sup>3</sup>
Module élastique 25°C	66 GPa
Ténacité K <sub>IC</sub>	1,53 MPa.m <sup>0,5</sup>
Porosité	0

Comparativement aux verres sodiques ( $K_{IC}=0,7 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ), ces vitrocéramiques possèdent une forte résistance à la propagation des fissures qui leur confère la possibilité d'être usinées sans risque de casse. La précision d'usinage, les propriétés mécaniques ouvrent à ce type de vitrocéramiques un large domaine d'applications : isolant électrique de précision,

structure de télescope à rayon  $\gamma$ , bobines de séismographe, supports témoins pour microscope à champ d'ions...

#### 2.4.4.2 *Vitrocéramiques biocompatibles*

Il s'agit d'un nouveau domaine d'investigation des vitrocéramiques : une utilisation semblable à celle des biomatériaux dans la dentisterie ou plus généralement dans le domaine de la médecine humaine. Ces vitrocéramiques peuvent être réalisées selon la formation 'hydroplastique' qui consiste à mélanger de la poudre de vitrocéramique obtenue par traitement thermique à une phase liquide et cuire sous pression cet amalgame pour former des pastilles. Ces pastilles peuvent être utilisées dans la restauration dentaire par différents procédés : vaporisation thermique, moulage et pressage (Empress II® par cristallisation de lithium disilicate), infusion et modelage (DICOR®), polissage (CEREC® par cristallisation de leucite). [23-25]. Les compositions des verres de départ sont présentées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau I.5. Exemple de composition de verres servant à la fabrication de vitrocéramiques nécessaires à la restauration dentaire.**

Composants	Empress II	DICOR
SiO <sub>2</sub>	57-80	57,0 - 75,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-5	0 - 2,5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1-6	0,1 - 4,0
MgO	0-5	0,1 - 4,0
ZnO	0-8	0 - 6,0
K <sub>2</sub> O	0-13	0 - 9,0
TiO <sub>2</sub>	0-2	0 - 2
ZrO	0-3	0 - 3
Li <sub>2</sub> O	11-19	13,0 - 19,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-11	0 - 8,0
Colorants	0,05 à 6,0	0,05 - 6,0
Adjuvants	0 à 3,0	0 - 3,0

La vitrocéramique IPS Empress II ® est cristallisée à hauteur de 60%. Des phases de disilicate de lithium (baguettes de 500nm à 4µm) et d'orthophosphate de lithium de 60 nm (Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) lui confèrent une excellente durabilité chimique et d'impressionnantes propriétés mécaniques ( $K_{Ic} > 3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ , résistance à la flexion : 433 MPa). Selon la teneur en cristaux, il est possible de maintenir une certaine translucidité du matériau.

### 3 Vitrocéramiques d'oxyfluorures

#### 3.1 Introduction

Les verres d'oxyfluorures appartiennent à une catégorie de verres inventés et étudiés plus récemment que les verres d'oxydes. De nombreuses études ont été portées sur les vitrocéramiques d'oxyfluorures dopées aux terres-rares. La première publication dans ce domaine date seulement de 1993 [26].

Les verres d'oxyfluorures permettent la dissolution de fortes teneurs en terre-rare. Ces verres sont cependant connus pour être corrosifs en présence d'eau et d'oxygène. Ils sont de plus toxiques, instables et relativement chers. L'addition de verres d'oxydes aux verres de fluorures permet de réaliser des verres reconnus pour avoir une importante stabilité thermique et une meilleure résistance à la corrosion chimique. L'objectif est ici de combiner l'environnement propice à l'intégration de terres-rares par les fluorures aux intéressantes propriétés thermiques et chimiques des verres d'oxydes. Ceci est rendu possible par la formation de cristallites de fluorure dopées terres-rares encastrées dans une matrice vitreuse d'oxydes. Les vitrocéramiques transparentes dopées d'oxyfluorures ont un intérêt significatif pour la production de nouveaux dispositifs d'optoélectronique. En effet, l'environnement à faible énergie de phonon des fluorures pour des terres-rares permet d'obtenir un rendement quantique élevé. L'environnement cristallin est de plus favorable aux fluorescences.

#### 3.2 Synthèse des verres de départ

Généralement, le mélange des matières premières se fait dans un creuset en platine avec un couvercle pour minimiser les évaporations. La synthèse des verres contenant des fluorures nécessite d'être effectuée dans une atmosphère sèche et exempte d'oxygène. Le bain fondu est coulé sur un moule en aluminium à l'atmosphère ambiante. Les verres obtenus sont recuits à des températures proches de la température de transition vitreuse puis sont refroidis lentement pour minimiser les contraintes mécaniques dues à la trempe.

### 3.3 Verres dopés aux terres rares

Les terres-rares se trouvent généralement sous la forme d'ions trivalents  $TR^{3+}$  de configuration  $[Xe] 4f^N$ , avec N : nombre d'électrons de la couche f. La particularité de ce groupe d'éléments est de posséder une couche électronique profonde incomplète correspondant aux électrons 4f. Cette couche se trouve protégée de l'influence du champ cristallin généré par la matrice vitreuse grâce aux couches complètes  $5s^2$  et  $5p^6$ . Il en résulte un ensemble de transitions permises se manifestant dans les spectres d'émission et d'absorption sous la forme de raies fines.

Les verres à basse énergie de phonon sont des matrices privilégiées pour des terres rares car ils permettent des émissions impossibles dans des verres à haute énergie de phonon. L'interaction ions terres-rares / rayonnement électromagnétique provoque des transitions entre les différents niveaux d'énergie de l'ion. Ces transitions liées à divers mécanismes sont à l'origine du processus d'amplification.

Ainsi, si une onde électromagnétique est composée de photons d'énergie proches du niveau de l'énergie séparant l'état fondamental de l'état excité de la terre-rare, ses rayonnements peuvent être absorbés. L'ion terre-rare passe de son état fondamental à l'état excité. Les ions excités retournent dans leur état d'énergie minimum, selon deux processus possibles : un processus radiatif avec émission de lumière et un processus non radiatif avec production de phonon.

Les émissions des terres-rares sont particulièrement intéressantes pour l'utilisation de fibres amplificatrices opérant dans des gammes de longueurs d'onde des télécommunications à 1,31 ; 1,46 ; 1,55  $\mu m$ , pour des lasers accordables dans l'UV ou encore comme luminophores pour des écrans de télévision. Les propriétés spectroscopiques des ions des terres-rares permettent d'obtenir une puissance de laser importante à des longueurs d'onde difficilement atteintes par des diodes laser. Selon de nombreux scientifiques, les perspectives de développement des vitrocéramiques semblent être aussi nombreuses que les progrès que l'on peut attendre dans leur processus de synthèse [27].

### 3.4 Principales vitrocéramiques d'oxyfluorures transparentes

En 1975, Auzel et al. ont été les premiers à produire des vitrocéramiques co-dopées Yb:Er dans lesquelles les ions terres-rares étaient incorporés dans les phases cristallines  $\text{PbF}_2$  [28]. Ces vitrocéramiques étaient néanmoins opaques à cause d'un taux de cristallinité trop élevé et de cristaux de taille trop importante. Les premières vitrocéramiques d'oxyfluorures transparentes ont été décrites par Wang et Ohwaki en 1993 [26]. Le traitement thermique à  $470^\circ\text{C}$  d'une composition du système  $\text{SiO}_2\text{-AlO-PbF}_2\text{-CdF}_2\text{-YbF}_3\text{-ErF}_3$  a permis l'obtention d'une vitrocéramique transparente contenant des cristaux de  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  de 20 nm, les ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  étant répartis dans les cristaux de fluorure. Une excitation par diode laser (5mW) à 972 nm a été effectuée ( $\lambda$  pompage). Ils ont ainsi obtenu par absorption des ions  $\text{Er}^{3+}$  un 'up-conversion' de 972 nm à 545 nm et 660 nm ( $\lambda$  émission) respectivement 100 fois supérieur au verre non traité et 2 à 10 fois supérieur aux vitrocéramiques de fluorures codopées. Ceci met en évidence le fait que les terres-rares ont été réparties de manière homogène dans les cristallites de fluorure à basse énergie de phonon. Ce diagramme vitreux a été longuement étudié en incorporant par la suite diverses terres-rares, conduisant généralement à la nanocristallisation du  $\beta\text{-PbF}_2$ , hôtes des terres-rares. Les mécanismes de perte optique dans ces matériaux composites ont été étudiés par Tick et al. [29].

En 1995, de nouvelles vitrocéramiques d'oxyfluorures ont été découvertes. Ces vitrocéramiques contenant des nanocristaux de  $\text{LaF}_3$  à faible énergie de phonon, ont été réalisées à partir de traitements thermiques dans le système  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (NAS) contenant du Lanthane [27]. Les propriétés optiques de ces nouvelles vitrocéramiques dopées aux terres rares ont été étudiées [30-36]. Plus récemment, de nouvelles phases cristallisées, toujours contenant des terres-rares, telles que  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  [37],  $\text{LaTi}_2\text{O}_7$ , [38] ou encore  $\text{BaBr}_2$ , ont été développées [39].

En 1996, Mortier et al. ont réussi à fabriquer des vitrocéramiques ultra-transparentes dans le système  $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2$  dopées avec  $\text{ErF}_3$ ,  $\text{YbF}_3$ , et  $\text{CeF}_3$  [40-41]. Un traitement thermique à  $360^\circ\text{C}$  conduit à une forte nucléation hétérogène de cristallites de 8 nm de  $\text{PbF}_2$ , provoquée par l'introduction des terres-rares. Ces nouvelles vitrocéramiques à base de germanium ont permis d'obtenir des propriétés spectroscopiques intéressantes pour le développement d'applications dans le domaine de l'amplification optique.



En 2001, Tick et al. ont créé une nouvelle fibre vitrocéramique mono-mode dopée  $\text{Nd}^{3+}$  à partir du verre  $30\text{SiO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}29\text{CdF}_2\text{-}17\text{PbF}_2\text{-}4\text{YF}_3\text{-}5\text{ZnF}_2$ . Des cristaux de  $29\text{CdF}_2\text{-}17\text{PbF}_2\text{-}\text{YF}_3$  occupant 10% du volume et générant des pertes inférieures à 1dB/m ont été développés en traitant thermiquement une fibre [42].

A ce jour, les études portent encore essentiellement sur la nanocristallisation de  $\text{LaF}_3$  et de  $\text{PbF}_2$  dans de nouvelles matrices vitreuses et s'orientent vers la cristallisation de particules d'environ 10-15 nm de  $\text{MF}_2$  (avec  $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Cd}$ ) tels que  $\text{CaF}_2$  et  $\text{BaF}_2$  dans les systèmes respectifs  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-NaF-CaF}_2$  [43] et  $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2$  [44].

## 4 Vitrocéramiques de chalcogénures

Les verres de chalcogénures, comme le nom l'indique, contiennent au moins un élément chalcogène, que ce soit S, Se, ou Te. Ils font l'objet de nombreuses recherches pour des applications passives ou actives, en raison de leur grand domaine de transmission qui s'étend du visible jusqu'à l'infrarouge lointain. Ces verres sont notamment commercialisés pour l'imagerie thermique et ils sont également des matrices très efficaces pour le dopage de terres-rares grâce à leur très faible énergie de phonon.

Les chalcogènes présentent une tension de vapeur non-négligeable lorsqu'ils sont fondus. De ce fait, les verres de chalcogénures sont généralement synthétisés dans un tube en silice scellé sous vide.

Associés à leur domaine de transmission, ces verres ont des liaisons chimiques relativement faibles conduisant à des propriétés thermo-mécaniques médiocres par rapport aux verres d'oxydes par exemple. Une des techniques pour améliorer ces propriétés est de fabriquer des matériaux composites comme les vitrocéramiques.

De nombreux travaux ont été réalisés sur des études thermodynamiques de cristallisation de verres de chalcogénures. Cependant, il s'est avéré difficile de contrôler la cristallisation de ces verres pour générer des cristaux de taille submicronique de façon homogène [45-47]. Les deux méthodes classiques d'obtention de vitrocéramiques, par nucléation homogène et par nucléation hétérogène avec ajout de nucléant, n'ont pu jusqu'à présent aboutir à l'obtention de vitrocéramiques susceptibles de conserver une bonne transmission dans le domaine de l'infrarouge.

En 1973, Mecholsky a travaillé sur une composition du système  $\text{PbSeGe}_{1.5}\text{As}_{0.5}\text{Se}_3$ , obtenant une vitrocéramique relativement transparente entre 8 et 12  $\mu\text{m}$ . Les traitements thermiques ont permis une cristallisation à hauteur de 60% sous forme de PbSe, PbSe<sub>2</sub> et GeSe<sub>2</sub> de 0,5  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le module de rupture de la vitrocéramique a doublé et la dureté augmenté de 30% [48-49].

Cheng Jijian a, pour sa part, travaillé sur le système As-Ge-Se-Sn en incluant différents types d'agents nucléants; une forte proportion de cristaux inférieurs à 1  $\mu\text{m}$  a été obtenue tout en maintenant une relative transparence dans l'infrarouge. La génération de cristaux de  $\text{ZrSe}_2$  conduit à une augmentation de certaines propriétés mécaniques dont la résistance à la propagation de fissures [50-53].

Plus récemment, des études sur les verres Ga, Ge, Sb, Se ont démontré qu'il semble nécessaire de posséder des verres stables face à la cristallisation pour obtenir des vitrocéramiques transparentes [54-55]. Des traitements thermiques légèrement supérieurs à  $T_g$  (environ 30°C) ont mené à des vitrocéramiques transparentes dans le domaine de longueurs d'onde 2-15  $\mu\text{m}$ . Une température de recuit trop élevée conduit à la croissance rapide de cristaux, diminuant la transparence du matériau dans la région IR.

De plus, il a été observé qu'une proportion significative de microcristaux dans la matrice vitreuse permet une diminution du coefficient de dilatation  $\alpha$ . Il a également été démontré qu'il est possible d'obtenir des optiques de grande précision par moulage [56]. Cependant toutes les vitrocéramiques citées ci-dessus sont difficilement reproductibles.

Les premières vitrocéramiques transparentes dans l'infrarouge jusqu'à 11,5  $\mu\text{m}$ , obtenues de façon reproductible, ont été découvertes en 2003 dans notre laboratoire, grâce à la mise au point de compositions vitreuses inédites, contenant à la fois des chalcogénures et des halogénures. La présence simultanée de composés covalent et ionique crée une compétition empêchant une cristallisation rapide et incontrôlable. Le premier système étudié est  $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$  [57]. La synthèse et les propriétés de ces vitrocéramiques seront détaillées dans le chapitre II.

Ces vitrocéramiques de chalcogénures sont d'excellentes matrices pour les ions de terres-rares. V. Seznec et al. ont démontré qu'il est possible de générer des nanocristaux contenant des ions  $\text{Nd}^{3+}$  à partir d'une matrice vitreuse  $\text{Ge-Ga-Sb-S-CsCl}$  [58]. Les émissions de cet ion sont beaucoup plus intenses dans les vitrocéramiques que dans les verres possédant exactement la même composition.

## Bibliographie

- [1] Stookey, S.D., Nucleation. Technol. Press of Massachusetts Inst. Technol. and John Wiley & Sons, Inc., New York, N.Y., 189-95, 1957
- [2] Stookey, S. D, Ind. Eng. Chem., 51 [7] 805, 1959
- [3] Hummel
- [4] Ibid., U.S. Patent No 3157522, November 17, 1964
- [5] G.H. Beall, W. Holand, 'Glass-ceramic technology', Westerville, OH, American Ceramic Society, 2002
- [6] G.H. Beall, Glass-ceramics, Advances in Ceramics, vol 18, 157-173, 1986
- [7] Kingery, 1955
- [8] Hiltl, M.; Nahme, H., 'Dynamic behavior of a shock-loaded glass-ceramic based on  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system', Journal de Physique IV, 7, 1997
- [9] Petzoldt, Juergen. 'Transparent metastable glass ceramics containing quartz solid solutions'. Jenaer Glaswerk Schott Genossen, Mainz, Fed. Rep. Ger. Glastechnische Berichte, 43(4), 127-34, 1970
- [10] Pannhorst, Wolfgang. 'Recent advances in LAS-glass ceramics'. Schott Glas, Mainz, Germany. Ceramic Transactions, 137(Ceramic Nanomaterials and Nanotechnology), 221-234, 2003
- [11] Mueller, Gerd. Glass-ceramic materials. Schott Information, (2), 1-7, 1972
- [12] Guedes, M.; Ferro, A. C.; Ferreira, J.M.F., 'Nucleation and crystal growth in commercial LAS compositions', Journal of the European Ceramic Society, 21(9), 1187-1194, 2001
- [13] G.H. Beall, D.A. Duke, Glass Science and Technology, vol.1 Academic press, New-York, 1983
- [14] C. Rapp, J.Chrysochoos, 'Neodymium-doped glass-ceramic laser material', J. of Materials Science Letters 7, 1090-1092, 1972
- [15] G. Muller, N. Neuroth, 'Glass-ceramic a new laser host', J Appl. Phys. 44, 2315-2318, 1973
- [16] Choi, Sung R.; Gyekenyesi, John P. Results of mechanical testing for Pyrocera glass-ceramic. NASA/TM, (NASA/TM-2003-212487), 1-84, 2003
- [17] Stookey, S. D, Ind. Eng. Chem., 45 [1] 115, 1953
- [18] Stookey, S. D, Ind. Eng. Chem., 46 [1] 174, 1954

- [19] Rauscher, Herbert E. Surface treatment of photothermally crystallizable, chemically-machinable glass-ceramic articles United States Patent 4328305
- [20] A.I. Bereznoi, Glass-ceramics and Photo-Sitalls. Plenum, New-York, p324, 1970
- [21] Beall, G. H. et al. Umschan Verlag, 72, [14]468, 1972
- [22] Beall, G. H.; Montierth, M. R.; Smith, G. P. 'Workable glass ceramics', Glas-Email-Keramo-Technik, 22(11), 409-15, 1971
- [23] Thompson J Y; Bayne S C; Heymann H O, 'Mechanical properties of a new mica-based machinable glass ceramic for CAD/CAM restorations', The Journal of prosthetic dentistry, 76(6), 619-623, 1996
- [24] M. Vasant MBE, S. Popat Porcelains – New trick for an old game', CPD Dentistry; 4(2), 27-34, 2003
- [25] Petticrew, Richard W. 'Method for molding dental restorations from glass ceramics', U.S. Pat. Appl. Publ., 27, 2003
- [26] Y. Wang, H. Ohwaki, 'New transparent vitroceraamics codoped with  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  for efficient frequency upconversion', Appl. Phys. Lett. 63 (24), 3268, 1993
- [27] M.J. Dejneka, 'Transparent oxyfluoride glass-ceramics', M.R.S. Bulletin 11, 57-62, 1998
- [28] F.Auzel, D. Pecile, D. Morin, 'rare earth doped vitroceraamics : new efficient blue and green emitting materials for infrared up-conversion', J. of the Electrochem. Soc. 122, 101-107, 1975
- [29] P.A. Tick, N.F. Borelli, L.K. Cornelius, M.A. Newhouse, J. Appl. Phys. Lett. 78 (11), 6367, 1995
- [30] K.Hirao, K. Tanaka, M. Makita, N. Soga ; Ibid (5), p 3445, 1995
- [31] 'Photon echo studies of  $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$  nanocrystals in glass', Journal of Luminescence, Vol. 107, Issues 1-4, , 166-175, May 2004
- [32] X. J. Wang, H. R. Zheng, D. Jia, S. H. Huang, R. S. Meltzer, M. J. Dejneka and W. M. Yen 'Spectroscopy of different sites in  $\text{Pr}^{3+}$ -doped oxyfluoride glass ceramics', Microelectronics Journal, Volume 34, Issues 5-8, 549-551, May-August 2003
- [33] A. Biswas, G.S. Maciel, C.S. Friend and P.N. Prasad 'Upconversion properties of a transparent  $\text{Er}^{3+}$  –  $\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{LaF}_3\text{--SiO}_2$  glass-ceramics prepared by sol–gel method', JNCS, vol 316, Issues 2-3, 393-397, February 2003
- [34] Setsuhisa Tanabe, Hideaki Hayashi, Teichi Hanada and Noriaki Onodera 'Fluorescence properties of  $\text{Er}^{3+}$  ions in glass ceramics containing  $\text{LaF}_3$  nanocrystals', Optical Materials, Vol. 19, Issue 3, 343-349 , May 2002

- [35] Matthew J. Dejneka, 'The luminescence and structure of novel transparent oxyfluoride glass-ceramics', JNCS, Vol. 239, Issues 1-3, 149-155, October 1998
- [36] Ribeiro, Sidney J. L.; Goldner, Ph.; Auzel, Francois. Crystallization of  $\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3$  glasses, JNCS, Vol. 219 (1), 176-181, October 1997
- [37] R. Balda, M. Voda, M. Al-Saleh and J. Fernandez. *J. Lumin.* 97, 190, 2002
- [38] P.T. Diallo, P. Boutinaud and R. Mahiou. *J. Alloys Compounds*, 323, 139, 2002
- [39] A. Edgar, S. Schweizer, S. Assmann, J. M. Spaeth, P. J. Newman and D. R. MacFarlane 'Photoluminescence and crystallization in europium-doped fluorobromozirconate glass-ceramics', JNCS, 284, Issues 1-3, 237-242, , May 2001
- [40] Mortier, M.; Auzel, F., 'Rare-earth doped transparent glass-ceramics with high cross-sections', JNCS, 256&257, 361-365, 1999.
- [41] Mortier, M.; Goldner, P.; Chateau, C.; Genotelle, M., 'Erbium doped glass-ceramics: concentration effect on crystal structure and energy transfer between active ions', Journal of Alloys and Compounds, 323-324 245-249, 2001
- [42] P.A. Tick, XVIII International congress on Glass, San-Francisco, 1998
- [43] Daqin Chen, Yuansheng Wang, Yunlong Yu, En Ma, Feng Bao, Zhongjian Hu and Yao Cheng, 'Influences of  $\text{Er}^{3+}$  content on structure and upconversion emission of oxyfluoride glass ceramics containing  $\text{CaF}_2$  nanocrystals', Materials Chemistry and Physics, Volume 95, Issues 2-3, 264-26, February 2006
- [44] Daqin Chen, Yuansheng Wang, Yunlong Yu, En Ma and Lihua Zhou, 'Microstructure and luminescence of transparent glass ceramic containing  $\text{Er}^{3+}:\text{BaF}_2$  nano-crystals', Journal of Solid State Chemistry, Vol. 179, Issue 2, 532-537, February 2006
- [45] Soon-Mo Song, Se-Young Choi and Yong-Keun Lee, 'Crystallization property effects in  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{60}\text{Te}_{10}$  glass', JNCS, Vol. 217, Issue 1,2, Pages 79-82, August 1997
- [46] Cernoskova E. Z.G. Ivanova, V. Pamukchieva, Thermo-chim Acta 316, p 97, 1998.
- [47] J. Vasquez, P.L. Lopez-Aleman, P. Villares, R. Jiménez-Garay, J. Alloys Compd. 270, p 179, 1998
- [48] Mecholsky, John J., Jr., ' Microstructural investigations of a chalcogenide glass ceramic', 191, 1973
- [49] Mecholsky, J. J., Jr.; Moynihan, C. T.; Macedo, P. B.; Srinivasan, G. R., 'Microstructure and properties of an infra-red transmitting chalcogenide glass-ceramic', Journal of Materials Science, 11(10), 1952-60, 1976

- [50] Cheng, Jijian. Properties and structure of the infrared-transmitting arsenic-germanium-selenium-tin glass-ceramic system. *Huadong Huagong Xueyuan Xuebao*, Vol. 3, 337-51, 1982
- [51] Cheng, Jijian. 'Separation of phases and glass-ceramic formation of some chalcogenide and oxide glasses', *Glastechnische Berichte*, , 56(Int. Glaskongr., 13th, Band 1), 590-5, 1983
- [52] Cheng Jijian, 'Phase separation and controlled crystallization of non-oxide', *JNCS*, Vol. 80, Issues 1-3, , Pages 52-68, March 1986
- [53] Cheng Jijian, 'Phase separation and crystallization of chalcogenide glass-forming systems', *JNCS*, 161, 304-308, August 1993
- [54] H.L. Ma, Xianghua Zhang and Jacques Lucas, 'Infrared transmitting chalcogenide glass ceramics', *JNCS*, Vol. 317, Issue 3, 270-274, March 2003
- [55] H-L. Ma, J. Troles, X.H. Zhang, 'Vitrocéramiques transparentes dans les deux fenêtres atmosphériques de 3-5 et 8-12 $\mu$ m', *J. Phys. IV* 12, 2002
- [56] X.H. Zhang, H-L. Ma, J. Lucas Y. Guimond, S. Kodjikian, 'Optical fibers and molded optics in infrared transparent glass-ceramic', *JNCS*, 336, 49-52, 2004
- [57] Xianghua Zhang, Hongli Ma and Jacques Lucas, 'A new class of infared transmitting glass-ceramic based on controlled nucleation and groth of alkali halide in a sulphide based glass matrix', *JNCS* 337, 130-135, 2004
- [58] Vincent Seznec, Hong Li Ma, Xiang Hua Zhang, Virginie Nazabal, Jean-Luc Adam, X.S. Qiao and X.P. Fan, 'Preparation and luminescence of new Nd<sup>3+</sup> doped chloro-sulphide glass–ceramics', *Optical Materials*, December 2005

# Chapitre II

*Verres*

*et*

*Vitrocéramiques*

*de chalcogénure*

*à base de*

*sulfures*





## **1 Introduction**

Nous avons exclusivement travaillé au cours de ces études sur des verres de chalcogénures, qui contiennent au moins un élément chalcogène que ce soit S, Se ou Te. Les éléments S et Se sont susceptibles de vitrifier individuellement et sont par conséquent d'excellents formateurs de verre. Ces éléments sont généralement associés à un ou plusieurs autres éléments tels que le silicium, le germanium, le gallium, ou encore à des éléments pseudo-chalcogènes que sont l'arsenic, l'antimoine, le bismuth dans le but d'améliorer certaines propriétés en fonction des applications envisagées [1-3].

Les verres de chalcogénures ont la particularité d'être transparents dans l'infrarouge lointain. De manière générale, les verres de chalcogénures contenant du soufre sont transparents du visible jusqu'à 11  $\mu\text{m}$  et arborent des teintes allant du jaune au rouge [4-6]. En revanche, les verres contenant du sélénium ou du tellure ne sont généralement pas transparents dans le visible et sont caractérisés par un aspect noir ayant un reflet métallique. Ces verres ont des gaps électroniques supérieurs à 1,55 eV; ils absorbent l'intégralité des ondes électromagnétiques du domaine visible. Les verres obtenus peuvent transmettre jusqu'à 15  $\mu\text{m}$  pour les séléniures et plus de 20  $\mu\text{m}$  pour des verres au tellure [7, 8].

Le nombre d'applications nécessitant des verres transparents dans l'infrarouge ne cesse d'augmenter depuis plus de trente ans. Ces applications couvrent les domaines de la médecine pour des recherches de cellules malades à l'aide de fibres par exemple, de l'environnement pour la détection des eaux polluées [9], de l'aérospatiale pour la recherche des exo-planètes [10] ou des applications militaires pour améliorer la vision nocturne [5-11].

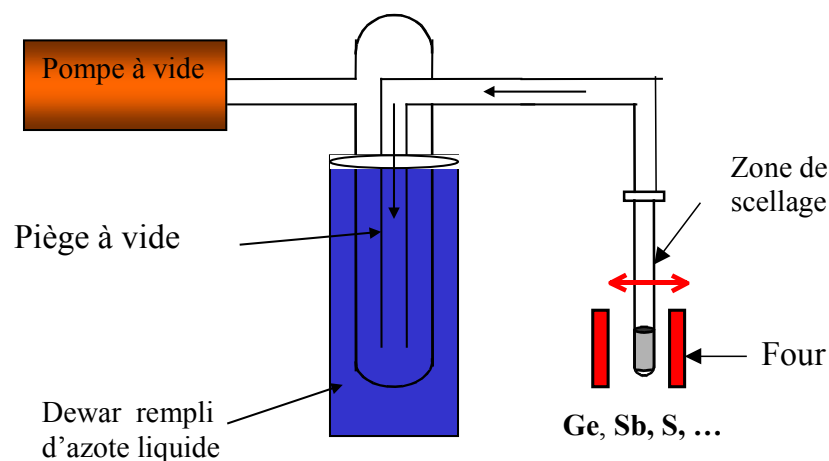
Il est bien connu que les verres de chalcogénures souffrent de faibles propriétés thermomécaniques [12]. Ces verres possèdent une faible résistance aux chocs thermiques. Une des techniques les plus efficaces pour améliorer ces propriétés est de créer des matériaux composites par génération de nanocristaux dans la matrice vitreuse. L'intérêt principal de celle-ci réside notamment en la diminution du coefficient de dilatation et une augmentation de la dureté ou de la résistance à la propagation des fissures [13].

Dans ce chapitre, nous avons commencé à optimiser des compositions vitreuses permettant un contrôle de la nucléation et de la croissance cristalline. L'objectif est de générer un grand nombre de petits cristaux pour améliorer significativement certaines propriétés thermomécaniques tout en minimisant la perte par diffusion de la lumière. Les conditions optimales de la céramisation du verre ont été déterminées par une étude calorimétrique. L'influence des cristaux sur les propriétés optiques et mécaniques a été étudiée.

## 2 Système vitreux $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$

### 2.1 Synthèse des verres

La synthèse de verres de chalcogénures est généralement effectuée dans un montage en silice sous vide pour éviter la contamination des produits de départ par l'oxygène ou par des impuretés (figure II.1). Un piège à vide rempli d'azote liquide est utilisé pour condenser d'éventuels produits volatils et aussi pour améliorer le vide.

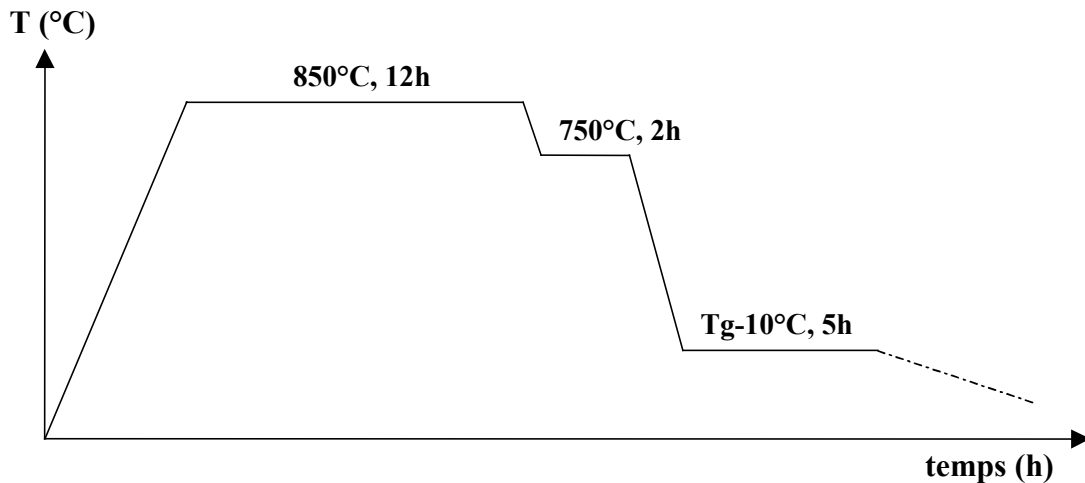


**Fig. II.1. Montage pour la synthèse de verres permettant la purification du soufre**

Le domaine vitreux du système pseudo-ternaire  $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$  a été déterminé en utilisant des tubes droits simples de 10 mm de diamètre intérieur. Le tube en silice est préalablement nettoyé à l'acide fluorhydrique durant une minute afin d'éliminer les poussières présentes sur la paroi. Il est ensuite abondamment rincé à l'eau distillée puis séché au chalumeau à plus de 1000°C pour évaporer l'eau. Le séchage est complété en plaçant le tube sous vide primaire durant une heure. Les produits de départ, de haute pureté (5N), Ge, Sb, S, CsCl, sont pesés, introduits dans le tube et mis sous vide secondaire ( $10^{-5}$  mbar) durant environ 4 heures. Afin de minimiser la présence d'impuretés,  $\text{H}_2\text{O}$  notamment, le soufre a été préalablement purifié sous vide à 125°C durant 2 heures, soit légèrement au-dessus de sa température de fusion. Le tube est alors scellé à l'aide d'un chalumeau à environ 1500°C. Environ 10 grammes de matières premières sont utilisés pour chaque synthèse.

Le tube de silice réactionnel contenant les éléments est placé dans un four tubulaire basculant. La vitesse de chauffe est de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $850^{\circ}\text{C}$ . Le bain fondu est maintenu en basculement à cette température durant 12 heures afin d'obtenir une bonne homogénéisation. La température est ensuite descendue à  $750^{\circ}\text{C}$  et la trempe thermique est effectuée en plongeant le tube scellé dans de l'eau à température ambiante.

Le choc thermique reçu au cours de la trempe génère de fortes contraintes mécaniques au sein du verre. Un recuit de celui-ci à une température proche de la température de transition vitreuse durant environ 5 heures permet de minimiser les tensions internes par réarrangement structural des atomes. Le verre est alors refroidi lentement puis sorti du tube de silice. Le profil du traitement thermique pour la synthèse du verre est présenté sur la figure II.2.



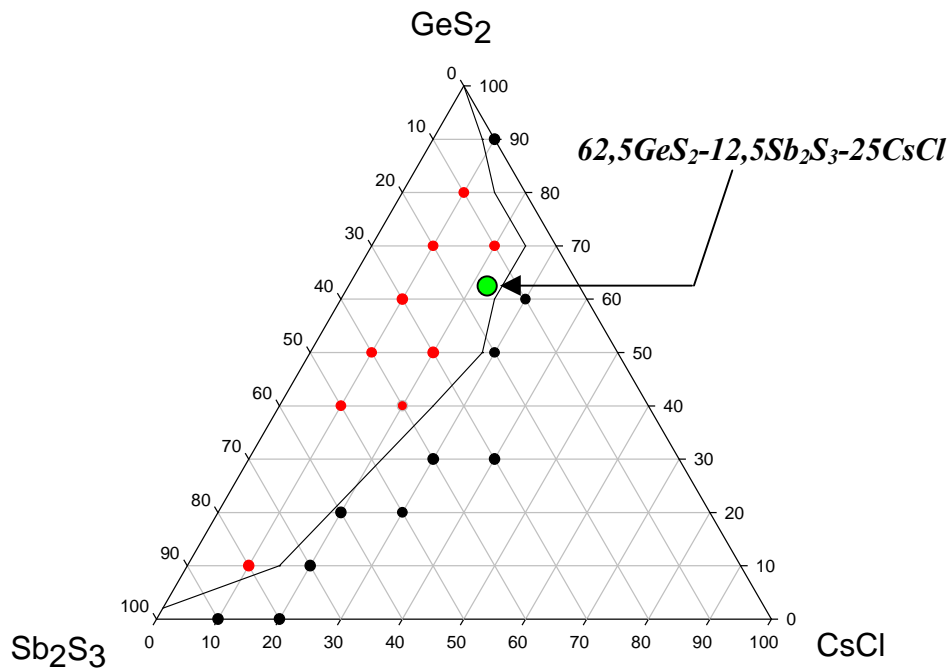
**Fig. II.2. Profil du traitement thermique pour la synthèse des verres**

Il est important de noter que la température de trempe du bain fondu peut varier selon la composition.

Après avoir déterminé le domaine vitreux, quelques compositions stables vis-à-vis de la cristallisation ont été sélectionnées. A partir de ces compositions, nous avons synthétisé des barreaux de verre de 50 grammes de 10 à 12 mm de diamètre et d'environ 100 mm de long. Ces barreaux sont découpés sous forme de disques de 2 mm d'épaisseur à l'aide d'une scie à fil diamanté. Ces disques sont ensuite polis successivement par des papiers abrasifs puis par des poudres d'alumine jusqu'à des tailles de  $0,2\ \mu\text{m}$ .

## 2.2 Détermination du domaine vitreux

Le domaine vitreux (figure II.3) a été déterminé avec la méthode décrite en détail ci-dessus. On peut constater que plus de 25% molaire du composé CsCl purement ionique ont pu être incorporés dans une matrice covalente à base de chalcogénures.



**Fig. II.3. Diagramme ternaire  $\text{GeS}_2$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - $\text{CsCl}$**

Les verres obtenus présentent une couleur variant du jaune au rouge, en fonction de la teneur en antimoine et en chlorure de césium. La transparence des verres à base de soufre permet, par simple coup d'œil, de déterminer si l'échantillon appartient ou non au domaine vitreux. Cependant, l'analyse de la courbe de transmission, par le spectromètre CARY 5, qui opère de l'UV jusqu'à  $2\ \mu\text{m}$ , indique ou non la présence de particules (quelques centaines de nanomètres au micron) dans la matrice vitreuse après trempe. Les températures caractéristiques des verres, température de transition vitreuse ( $T_g$ ), température de cristallisation ( $T_x$ ), ont systématiquement été étudiées sur la DSC 2010 (Differential Scanning Calorimetry) de TA Instruments.

### 3 Propriétés des verres

Après une étude préliminaire, nous avons focalisé nos travaux sur deux compositions de verre :  $62,5\text{GeS}_2\text{-}12,5\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}25\text{CsCl}$  et  $80\text{GeS}_2\text{-}10\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$ . Ces deux verres ont conduit à la réalisation de vitrocéramiques avec une taille de cristaux contrôlable et reproductible [14].

#### 3.1 Propriétés optiques

##### 3.1.1 Gap électronique

La transmission dans les courtes longueurs d'onde est limitée par l'absorption optique due aux transitions électroniques entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) du verre. La différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction correspond à la bande interdite (band-gap). La conversion entre la longueur d'onde de band-gap et son énergie est définie par la relation :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} = \frac{1,24}{\lambda_g} \quad (\text{Rel.II.1})$$

avec  $E_g$  : gap en eV

$h$  : constante de Planck en eV.s

$c$  : vitesse de la lumière en  $\mu\text{m.s}^{-1}$

$\lambda_g$  : longueur d'onde en  $\mu\text{m}$

Nous avons calculé le band-gap  $E_g$  de nos verres à partir de la loi de Beer-Lambert qui permet de définir la notion d'absorption de la lumière dans un échantillon d'épaisseur  $x$  :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{Rel.II.2})$$

Nous en déduisons :  $\alpha = \frac{1}{x} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$  (Rel.II.3)

$\alpha$  : coefficient linéaire d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )

$I$  : intensité transmise par le verre à une longueur d'onde donnée

$I_0$  : intensité incidente

Cependant, la forte réflectivité des verres de chalcogénures due à leur important indice de réfraction, n'est pas prise en compte dans cette équation. Il est donc indispensable de faire intervenir la réflectivité du matériau dans le calcul du coefficient linéaire d'absorption :

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \left[ \frac{2TR^2}{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2}} \right] \quad (\text{Rel.II.4})$$

avec  $T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 e^{(-\alpha x)}}{1-R^2 e^{(-\alpha x)}}$  (Rel.II.5) et  $R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2$  (Rel.II.6)

n : indice de réfraction

T : pourcentage de transmission à une longueur d'onde donnée

R : réflectivité du matériau

I<sub>0</sub> : intensité incidente

T<sub>0</sub> : Transmission maximale du verre

Le band-gap est généralement calculé pour une valeur de  $\alpha$  égale à 10 cm<sup>-1</sup> [15]. En suivant cette méthode de calcul, un band-gap de 2,31 eV, soit un début de transmission de 545 nm a été déterminé pour le verre 62,5GeS<sub>2</sub>-12,5Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-25CsCl, dont la courbe d'absorption est présentée ci-dessous (figure II.4).

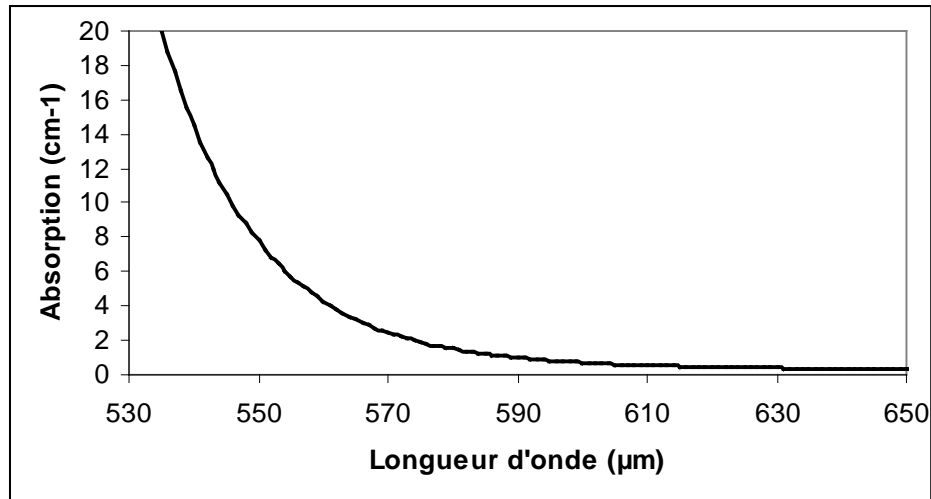


Fig. II.4. Courbe d'absorption du verre 62,5GeS<sub>2</sub>-12,5Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-25CsCl

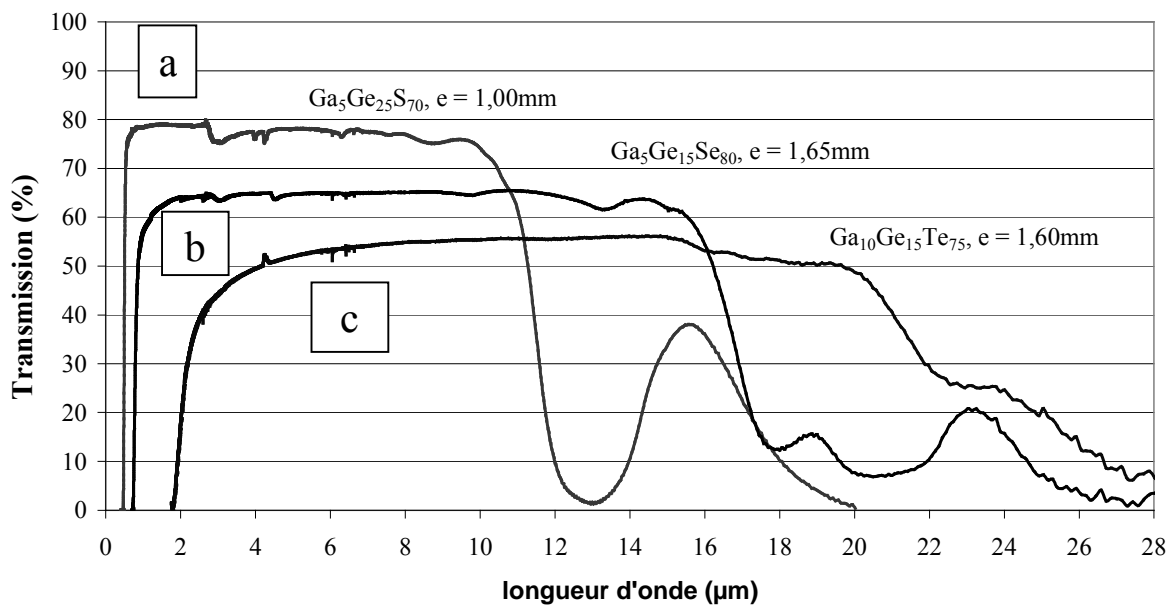


### 3.1.2 Absorption multiphonon

La transmission vers les grandes longueurs d'onde est limitée par l'absorption multiphonon. Celle-ci varie en fonction de la constante de force des liaisons ( $k$ ) et de la masse réduite ( $\mu$ ) des atomes constituant de masse  $m_1$  et  $m_2$ , selon [16] :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (\text{Rel.II.7})$$

La figure II.5 montre le décalage progressif de la coupure multiphonon vers les grandes longueurs d'onde pour des verres contenant respectivement du soufre, du sélénium, et du tellure. Ces éléments possèdent des masses molaires croissantes :  $M(\text{S}) < M(\text{Se}) < M(\text{Te})$ .



**Fig. II.5. Domaine de transmission des verres de chalcogénures à base de Ga-Ge et**  
**a) soufre, b) sélénium, c) tellure**

### 3.1.3 Bandes d'absorption dues aux impuretés

Les bandes d'absorption parasitant la transmission sont généralement provoquées par la présence d'oxyde, d'eau ou de carbone dans les éléments de départ. Les longueurs d'onde d'absorption sont spécifiques aux liaisons chimiques moléculaires mises en jeu. Le tableau II.1 présente les différentes bandes d'absorption observées ainsi que leurs longueurs d'onde associées.

**Tableau II.1. Position des principales bandes d'absorption des différentes impuretés rencontrées dans nos verres de chalcogénures [17].**

Impuretés	O-H	H <sub>2</sub> O	S-H	Se-H	Ge-O	Se-O
Position	2,9	6,3	3,64	4,57	7,9 ; 12,5	10,4 ;
$\lambda$ (μm)			4,0	4,9	12,7 ; 13	10,7

### 3.1.4 Indice de réfraction linéaire

Nous avons estimé l'indice de réfraction linéaire  $n$  de nos verres à partir de leur courbe de transmission. Une mesure précise de l'indice de réfraction linéaire de verres nécessiterait la fabrication d'un prisme très homogène et poli optiquement. De plus, les mesures dans le domaine de l'infrarouge moyen et lointain sont des opérations longues et coûteuses. En France, un seul équipement existe à l'institut d'optique de Saint-Étienne.

Dans le domaine de transparence, la transmission maximale  $T_0$  est déterminée par l'indice de réfraction  $n$  du matériau en raison de la perte optique par réflexion, selon la formule :

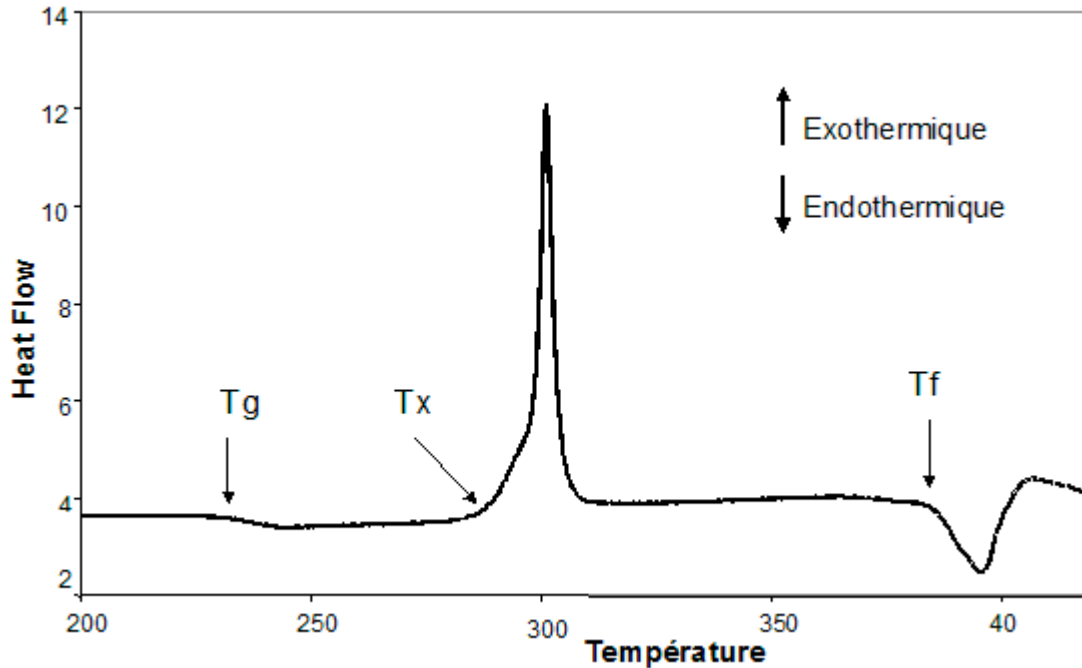
$$T_0 = \frac{1-R}{1+R} \text{ (Rel.II.8), sachant que selon la relation II.6 nous avons } R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2$$

Ainsi, nous avons pu déterminer approximativement l'indice de réfraction  $n$  du verre 62,5GeS<sub>2</sub>-12,5Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-25CsCl en utilisant la transmission maximale du verre, mesurée à 78%. L'indice de réfraction déterminé est donc ici de  $n=2,08$ . Cette valeur nous servira de référence par la suite afin d'établir une comparaison avec les verres de séléniures.

## 3.2 Propriétés thermiques

Les températures caractéristiques des verres étudiés ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle (Differential Scanning Calorimetry). Les analyses ont été effectuées sur des échantillons massifs de masse comprise entre 5 et 15mg. Les thermogrammes ont intégralement été réalisés à une vitesse de chauffe de 10°C/min.

Cette analyse permet de connaître les températures caractéristiques d'un verre, à savoir la  $T_g$  température de transition vitreuse,  $T_x$  température de début de cristallisation et  $T_f$  la température de fusion, comme indiqué sur la figure II.6.

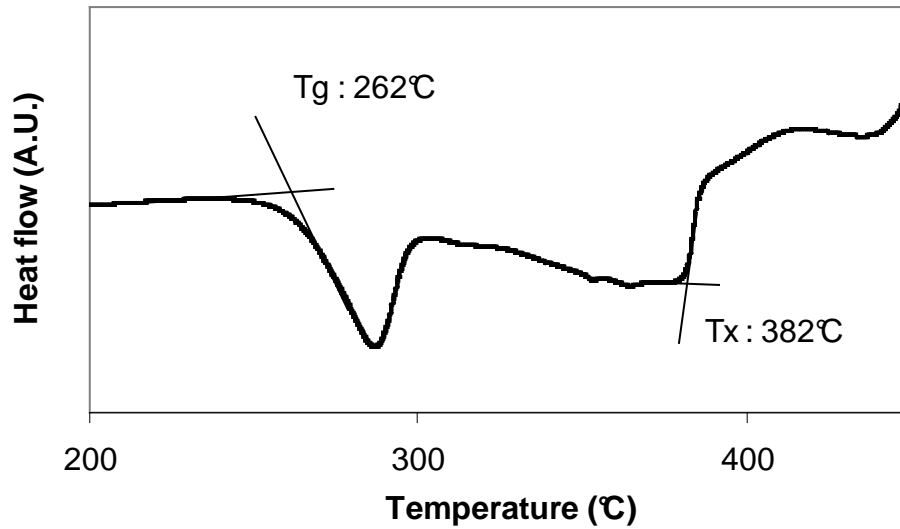


**Fig. II.6. Présentation d'une courbe DSC caractéristique d'un verre.**

L'examen de ces températures permet d'évaluer la stabilité thermique d'un verre vis-à-vis de la cristallisation. Un des critères les plus utilisés est le critère de Hruby [18] calculé selon la formule suivante :

$$Hr = (T_x - T_g) / (T_m - T_x) \quad (\text{Rel.II.9})$$

$T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_m$  étant respectivement la température de transition vitreuse, la température de cristallisation et la température de fusion. Plus ce critère est élevé, plus le verre est stable. Il est parfois difficile de mesurer la température de fusion. Dans ce cas, la différence  $\Delta T = T_x - T_g$  représente également un très bon critère de stabilité d'un verre. Un verre ayant un  $\Delta T$  supérieur à 100°C est généralement considéré comme stable, puisque sa mise en forme par moulage et par filage est réalisable.



**Fig. II.7. Courbe DSC du verre 62,5GeS<sub>2</sub>-12,5Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-25CsCl**

Le verre 62,5GeS<sub>2</sub>-12,5Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-25CsCl présente une Tg de 262°C et une Tx supérieure à 380°C (figure II.7). Ce verre a un  $\Delta T = 118^\circ\text{C}$  supérieur à  $100^\circ\text{C}$  ce qui lui confère une stabilité thermique relativement bonne.

### 3.3 Propriétés physiques et mécaniques

#### 3.3.1 Masse volumique

La masse volumique du verre est une donnée physique importante et nécessaire pour calculer diverses propriétés des matériaux, notamment le module d'Young. Les masses volumiques ont été mesurées en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède dans du tétrachlorure de carbone CCl<sub>4</sub>. Cette opération consiste à peser l'échantillon à l'air ( $m_{\text{air}}$ ) puis dans le CCl<sub>4</sub> ( $m_{\text{CCl}_4}$ ). La masse volumique de l'échantillon est calculée selon :

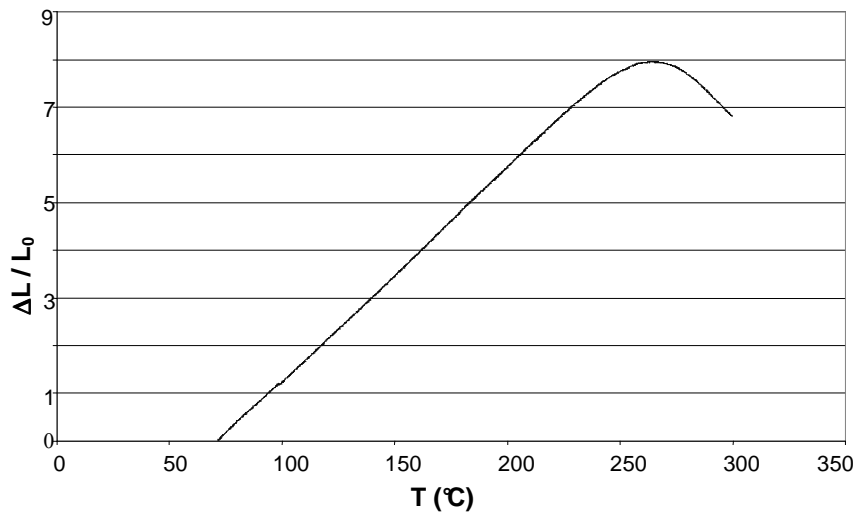
$$\rho = \frac{m_{\text{air}}}{(m_{\text{air}} - m_{\text{CCl}_4})} \times \rho_{\text{CCl}_4} \quad (\text{Rel.II.10})$$

avec  $\rho_{\text{CCl}_4}$  : masse volumique du CCl<sub>4</sub>

Le verre 62,5GeS<sub>2</sub>-12,5Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-25CsCl possède, à température ambiante, une densité moyenne de  $3,23 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ .

### 3.3.2 Coefficient de dilatation

Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  est un paramètre thermique très important car le ratio  $\alpha$ / conductivité thermique permet de caractériser la résistance d'un matériau aux chocs thermiques si les propriétés mécaniques sont semblables. Ainsi plus le matériau possède un faible coefficient de dilatation plus sa résistance aux chocs thermiques sera importante. Nous avons estimé le coefficient de dilatation des différents verres à l'aide d'un analyseur TMA 2940 (TA Instruments) qui mesure la dilatation de l'échantillon en fonction de la température (figure II.8). Les échantillons sous forme de disques d'épaisseurs comprises entre 4 et 6 mm subissent une montée en température de 2°C/min jusqu'à  $T_g - 20^\circ\text{C}$ . Le coefficient est calculé entre 100 et 200°C. Les résultats sont obtenus avec une reproductibilité de  $\pm 0,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ .



**Fig. II.8. Dilatation  $\Delta L/L$  du verre 62,5GeS<sub>2</sub>-12,5Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-25CsCl en fonction de la température**

Le coefficient de dilatation thermique du verre 62,5GeS<sub>2</sub>-12,5Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-25CsCl est de  $22,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , ce qui est relativement élevé.

### 3.3.3 Dureté Vickers

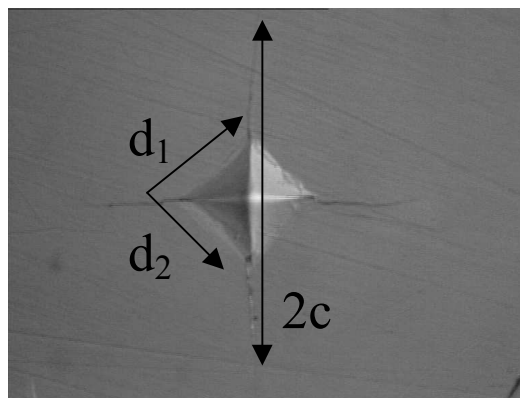
#### 3.3.3.1 Définition

La dureté d'un matériau est la résistance qu'il oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur que lui, c'est à dire sa résistance à la déformation. Cette notion intuitive de dureté est

bien connue mais sa transformation en une grandeur mesurable est plus délicate. Différentes échelles de dureté sont employées, en fonction de la méthode de mesure utilisée. Nous avons utilisé la dureté Vickers au cours de notre étude.

### 3.3.3.2 Principe de la mesure

Ces essais de dureté reposent tous sur le même principe : celui-ci consiste à appliquer sur une surface polie et plane d'un échantillon une force constante pendant un temps  $t$  à l'aide d'un poinçon appelé indenteur. Dans la méthode Vickers, que nous avons employée, l'indenteur est une pyramide en diamant à base carrée dont l'angle au sommet entre deux faces triangulaires vaut  $136^\circ$ . Les essais d'indentation ont été réalisés à l'aide d'un duromètre Matzuzawa.



**Fig. II.9. Micrographie d'une déformation sous l'indentation d'un verre**

Les essais que nous avons réalisés avec une très faible charge ( $m = 100$  g) sont appelés essais de microdureté. L'empreinte de quelques dizaines de micromètres de côté et les fissures obtenues après une mise en charge de durée  $t = 5$  s sont mesurées à l'aide du microscope dont est équipé le microduromètre (figure II.9). Cet appareil permet une étude très localisée de la surface. Cette charge et ce temps d'indentation nous ont permis d'obtenir des empreintes et des fissures de taille suffisamment importante pour pouvoir calculer la dureté et la ténacité des matériaux.

Une mesure de la longueur  $d$  de la diagonale de la base carrée de l'empreinte permet d'accéder à la valeur de la dureté Vickers (figure II.9). En pratique, la valeur moyenne des

longueurs  $d_1$  et  $d_2$  des deux diagonales est mesurée et permet au duromètre de calculer directement la dureté Vickers ;

$$H_v = \frac{P}{S} = \frac{2p \cdot \sin(\frac{\theta}{2})}{d^2} = 1,854 \cdot \frac{p}{d^2} \quad (\text{Rel.II.11})$$

avec  $p$  : charge d'indentation (N),  $S$  : surface de l'empreinte ( $\text{mm}^2$ ),  $d$  : valeur moyenne de la diagonale de l'empreinte ( $\mu\text{m}$ ),  $\theta$  : valeur de l'angle du sommet du diamant ( $136^\circ$ )

Afin d'élargir la comparaison à d'autres matériaux, il est indispensable de définir la dureté Meyer par le rapport :

$$H_m = \frac{P}{2a^2} \quad \text{et} \quad H_v = 1,854 \times H_m \quad (\text{Rel.II.12})$$

avec  $P$  la charge appliquée (N) par l'indenteur et  $2a$  la longueur de la diagonale de l'indentation (m).

Nous avons calculé une dureté  $H_v$  moyenne de 133,4 pour le verre  $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}+10\%$  mol. CsCl. A titre de comparaison, un verre sodocalcique possède une dureté Vickers d'environ 550.

### 3.3.4 Module d'Young

Les mesures du module d'Young  $E$  (constante résultant du rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte), du module de cisaillement  $G$  (matrice de coefficients qui relie à aire variable, une contrainte tangentielle appliquée à une monocouche à la déformation correspondante) et du coefficient de Poisson  $\nu$  (qui caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué) sont réalisées par échographie ultrasonore en utilisant la méthode pulse-écho. La technique est basée sur un essai non destructif ; la propagation d'ondes longitudinales (ondes de traction-compression) et transversales (ondes de cisaillement) est mesurée dans le matériau. Une onde est générée à partir d'une différence de potentiel dans un transducteur piézoélectrique ; elle se propage dans le verre et est réfléchiée sur la face opposée de

l'échantillon en suivant les lois de Snell-Descartes. La présence de liaisons élastiques au sein d'un matériau provoque un retard temporel dans la réponse, qui s'accroît en fonction de la distance parcourue. Ainsi, la vitesse de propagation de l'onde dépend directement de la rigidité des liaisons du matériau. L'intervalle de temps entre deux échos successifs est mesuré et nous permet de calculer la vitesse de propagation des ondes longitudinales et transversales.

Dans un matériau isotrope tel que le verre, nous pouvons calculer le module élastique  $E$ , le module de cisaillement  $G$ , et le coefficient de Poisson  $\nu$  à partir de la vitesse de propagation des ondes selon :

$$E = \rho \left( \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\left( \frac{V_L^2}{V_T^2} \right) - 1} \right) \quad (\text{Rel.II.13})$$

$$G = \rho V_T^2 \quad (\text{Rel.II.14}) \quad \text{et} \quad \nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (\text{Rel.II.15})$$

$\rho$  : masse volumique du matériau ( $\text{g/cm}^3$ )

$V_L, V_T$  : vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales ( $\text{m/s}$ )

$E$  : module d'Young ( $\text{Pa}$ )

$G$  : module de cisaillement ( $\text{Pa}$ )

$\nu$  : coefficient de Poisson (sans unité)

### 3.3.5 Ténacité

La ténacité ( $K_{Ic}$ ) caractérise le comportement d'un matériau à la rupture en présence d'une fissure. Cette notion est très utilisée dans le cas des matériaux isotropes mais son approche est particulièrement délicate dans le cas des matériaux composites en raison de leur caractère hétérogène et anisotrope. La mécanique de l'endommagement, bien qu'assez lourde d'emploi, constitue pour ces matériaux un moyen de définir ce comportement avec une bonne précision. En général, un matériau tenace est peu fragile.



Les calculs réalisés à partir de l'équation proposée par B.R. Lawn et D.B. Marshall [19] ont permis de déterminer une ténacité de  $0,148 \text{ MPa.m}^{1/2}$  pour le verre  $62,5\text{GeS}_2\text{-}12,5\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}25\text{CsCl}$  (valeur 4 à 5 fois inférieure à celle d'un verre sodocalcique), selon :

$$K_c = 0,016 \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \left(\frac{P}{C^{3/2}}\right) \quad (\text{Rel.II.16})$$

Avec  $K_c$  : ténacité par indentation ( $\text{MPa.m}^{1/2}$ )

$E$  : module d'Young (GPa)

$H$  : dureté Meyer (GPa)

$P$  : charge d'indentation (N)

$C$  : demi-longueur de fissure (m)

L'indice de fragilité est un autre paramètre de comparaison entre les différentes compositions vitreuses, il se définit par :

$$B = \frac{H_v / 0,927}{K_c} \quad (\text{Rel.II.17})$$

Ces critères sont relativement subjectifs et ne peuvent être pris en compte qu'à titre de comparaison pour des classes de matériaux similaires ayant subi des tests mécaniques identiques. Ceci est notamment applicable aux verres de chalcogénures qui possèdent de basses températures de transition vitreuse. Il a en effet été démontré que les mesures de propriétés mécaniques peuvent fortement évoluer en fonction de la température ambiante et des durées d'expérimentations [20-22].

## 4 Vitrocéramisation

### 4.1 Contexte de l'étude

Les vitrocéramiques à base de verres d'oxydes ont été intensivement étudiées et, malgré leurs exceptionnelles propriétés thermomécaniques (cf. chapitre I), leur transparence n'excède guère  $3\mu\text{m}$  dans le domaine de l'infrarouge. La cristallisation de verres de chalcogénures a fait l'objet de nombreuses recherches [23-26]. Tous les résultats ont montré que cette cristallisation est incontrôlable, rendant impossible la fabrication reproductible de vitrocéramiques transparentes à partir de ces verres.

Dans le but de contrôler la nucléation et la croissance cristalline, nous avons développé des compositions vitreuses qui sont basées sur l'association des chalcogénures et des halogènes. Nous espérons ainsi créer une compétition entre ces types de composés, l'un covalent et l'autre ionique pour éviter une croissance cristalline trop rapide. Le premier système étudié est le système  $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ .

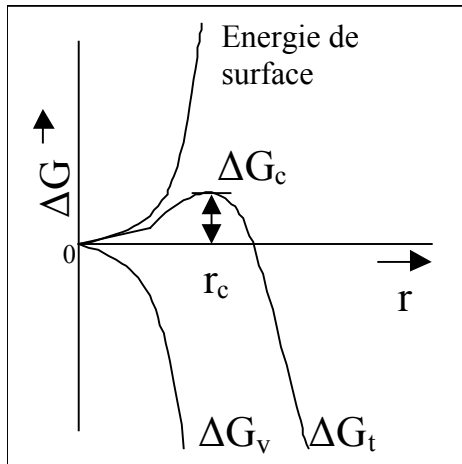
### 4.2 Considérations thermodynamiques

#### 4.2.1 Naissance des germes

La nucléation dans une matrice vitreuse est liée à la diminution de l'enthalpie libre  $\Delta G$  afin d'atteindre un état d'équilibre. La phase cristalline formée est thermodynamiquement plus stable que la phase initiale. Turnbull a déterminé en 1949 [27] que l'énergie libre de la phase créée entre la phase cristallisée (sphérique) et le liquide surfondu s'exprime sous la forme d'une addition de deux expressions, la première étant proportionnelle au volume  $r^3$  et la seconde à la surface  $r^2$  (figure II.10) :

$$\Delta G_t = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{Rel.II.18})$$

Avec  $\gamma$  : énergie interfaciale par unité de surface.



**Fig. II.10. Energie libre d'un germe en fonction de sa taille, en décomposant l'énergie libre surfacique ( $r^2$ ) et l'énergie libre volumique ( $r^3$ ) pour une température  $T_g < T < T_m$ .**

Ainsi, la diminution de l'énergie libre engendrée par l'augmentation de volume est contrebalancée par l'énergie nécessaire pour créer la surface du germe. Si la phase thermodynamiquement stable n'atteint pas un certain rayon critique  $r_c$ , l'amas formé disparaît rapidement mais temporairement. Il est théoriquement possible de déterminer le rayon critique du germe à partir duquel la croissance est possible. Celui-ci est calculable pour une enthalpie libre maximale, en ayant la condition  $(d\Delta G_r/dr)=0$ . Nous obtenons ainsi un rayon critique  $r_c = -2\gamma/\Delta G_v$  et une barrière thermodynamique à dépasser pour permettre la croissance du nucleus et la nucléation d'une nouvelle phase :  $\Delta G_c = 16\pi \gamma^3 / 3\Delta G_v^2$ .

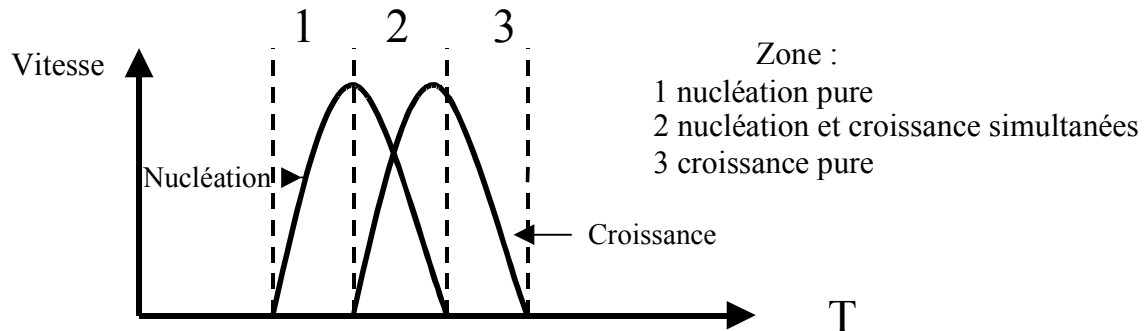
Nous ne décrivons pas plus les calculs thermodynamiques menant au nombre de nuclei formés ou à la vitesse globale de nucléation. Le lecteur est convié à lire les rapports édités par Volmer et Weber [28], Turnbull et Fisher [27], Weinberg et Zanatto [29]. Il est cependant important de noter que les équations décrivant la cinétique de nucléation prennent en considération la nature thermodynamique ainsi que la cinétique par diffusion de matière.

#### 4.2.2 Croissance des germes

Une bonne vitrocéramique doit posséder un grand nombre de cristaux pour pouvoir modifier significativement les propriétés thermomécaniques. Ces cristaux doivent être suffisamment petits pour ne pas induire des pertes optiques par diffusion. Il est admis que le nombre et la taille des particules formées à partir d'une quantité donnée de matière soient liés aux vitesses relatives de nucléation et de croissance.

Pour obtenir des particules de taille homogène à travers tout le système, il est alors nécessaire que les phases de nucléation et de croissance soient nettement séparées afin qu'une

seule étape de formation de germes ait lieu et que leur croissance, par accumulation du reste de matière disponible, soit régulière (figure II.11).



**Fig. II.11. Représentation classique des courbes de nucléation et de croissance cristalline.**

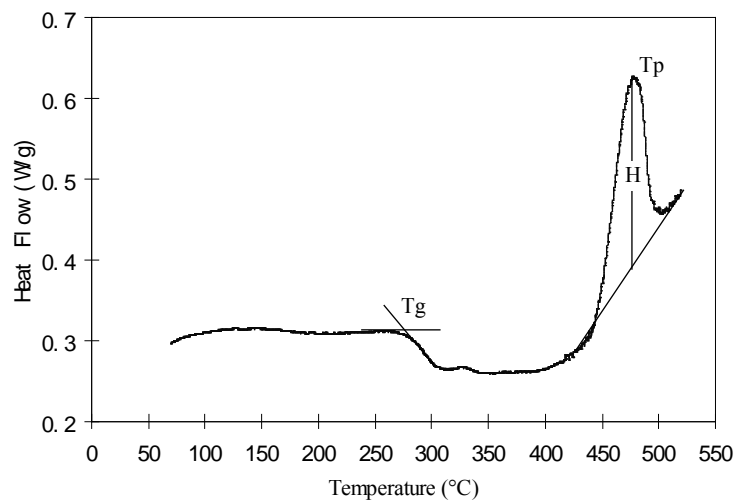
La croissance cristalline peut être représentée par deux étapes successives. Selon la théorie de la diffusion, les ions migrent à l'interface cristal/solution et s'insèrent dans le réseau cristallin par réaction surfacique. Aussi, si la diffusion des composants est rapide, la croissance est contrôlée par la réaction à l'interface. Cependant, si la réaction de surface est prédominante, alors la réaction globale est limitée par le transport d'ions à la surface. Nous dirigeons le lecteur souhaitant aborder l'approche théorique de la croissance cristalline contrôlée par l'interface vers les écrits de Volmer et al. [30], Turnbull et al [31].

En réalité, l'obtention d'une cristallisation homogène en taille de cristaux dans le volume entier d'un système est difficile à obtenir. Les impuretés, présentes au sein du matériau ainsi qu'à la surface de l'échantillon, constituent des zones propices à la germination, car l'énergie à la formation d'un germe est dans ces deux cas fortement diminuée. Le résultat final est alors une nucléation hétérogène.

### 4.3 Optimisation des paramètres de nucléation-croissance

Les méthodes employées par Ray et Day sont utilisées pour déterminer la température et le temps optimal de nucléation [32-33]. La procédure expérimentale est la suivante : pour déterminer le meilleur temps de nucléation, le verre est recuit dans un four ventilé à une température légèrement supérieure à  $T_g$  avec une durée allant de 10 à 300 minutes. Le verre est ensuite rapidement refroidi à l'air ambiant. Une analyse thermique (DSC) est effectuée à une vitesse de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  avec 10 mg de verre. La hauteur du pic de cristallisation est considérée comme proportionnelle au nombre de nucléi créés lors du recuit précédant l'analyse thermique. Cette étude est par la suite réalisée à différentes températures pour déterminer la température optimale.

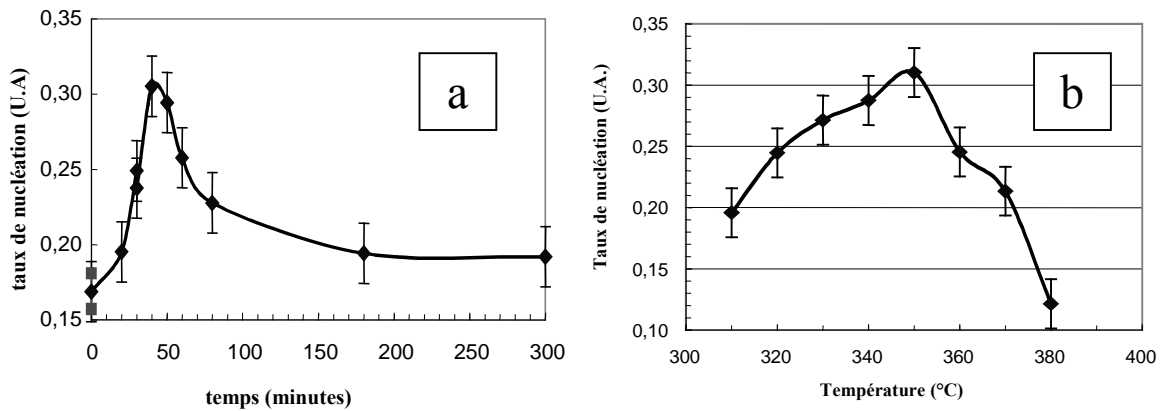
Une condition indispensable pour réussir cette étude est la nécessité d'avoir toujours la même phase qui cristallise lors des différents traitements thermiques. Une étude préliminaire nous a permis de sélectionner le verre  $80\text{GeS}_2\text{-}10\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$ , dont la courbe DSC est illustrée sur la figure II.12.



**Fig. II.12. Courbe DSC du verre  $80\text{GeS}_2\text{-}10\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$  pour une rampe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .  $T_g$  est la température de transition vitreuse,  $H$  la hauteur du pic de cristallisation, et  $T_p$  la température au sommet du pic.**

La hauteur du pic de cristallisation a été reportée en fonction du temps de nucléation, puis pour ce temps de nucléation en fonction de diverses températures (figures

II.13). Nous avons déterminé que le temps et la température de nucléation optimale pour l'échantillon  $80\text{GeS}_2\text{--}10\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--}10\text{CsCl}$  sont de 40 minutes et  $350^\circ\text{C}$ .



**Fig. II.13. Courbe de nucléation du verre  $80\text{GeS}_2\text{--}10\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--}10\text{CsCl}$  en fonction du temps (a) et de la température (b) de traitement thermique.**

Une composition telle que  $80\text{GeS}_2\text{--}10\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--}10\text{CsCl}$ , ayant des températures de nucléation et de croissance cristalline séparées, est un excellent candidat à la réalisation de vitrocéramiques transparentes dans l'infrarouge contenant des nanocristaux. En effet, il est alors possible de maîtriser le nombre de nucléi puis la taille des cristaux en fonction du temps et de la température des traitements thermiques.

En revanche, aucun temps de nucléation optimum n'a été établi dans le cas du verre  $85\text{GeS}_2\text{--}5\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--}10\text{CsCl}$ , des traitements thermiques effectués à des températures supérieures menant directement à une diminution de la hauteur du pic de cristallisation soit à une phase de croissance de cristaux. Nous pouvons supposer que dans ce dernier cas, les températures de nucléation et croissance de cristaux sont quasi indiscernables et que le phénomène de croissance prend le pas sur celui de nucléation. Il est aussi possible que lors de la trempe du verre une saturation en nombre de nucléi se soit produite, laissant place à une simple phase de croissance cristalline possible par traitement thermique.

#### 4.4 Détermination de l'énergie d'activation

La cinétique de cristallisation du verre  $80\text{GeS}_2\text{--}10\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--}10\text{CsCl}$  a été étudiée par DSC avec des échantillons de 10mg. L'énergie d'activation a été déterminée en variant la vitesse de chauffe entre 2 et  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Cette énergie a pu être calculée à partir de la méthode décrite par Kissinger [34-35], selon l'équation suivante :

$$\ln(T_p^2 / \alpha_c) = E_c / RT_p + C \quad (\text{Rel.II.19})$$

Avec  $T_p$  : température au sommet du pic de cristallisation

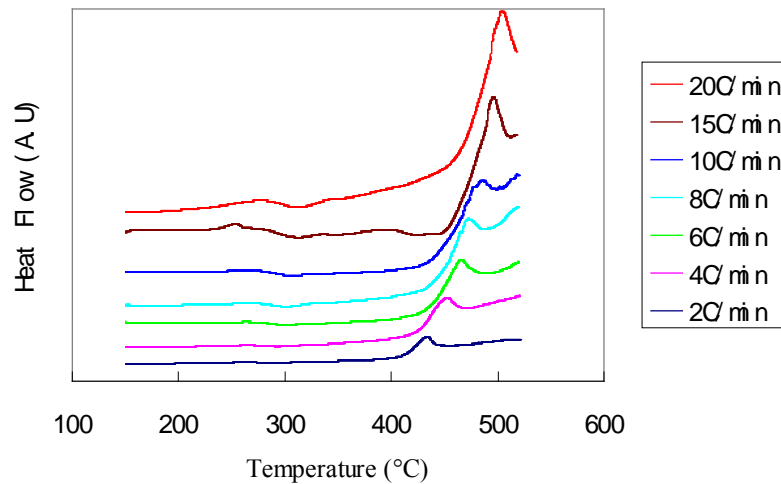
$E_c$  : énergie d'activation de cristallisation

$\alpha_c$  : vitesse de chauffe ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )

$R$  : constante des gaz parfaits

$C$  : constante dépendant du matériau.

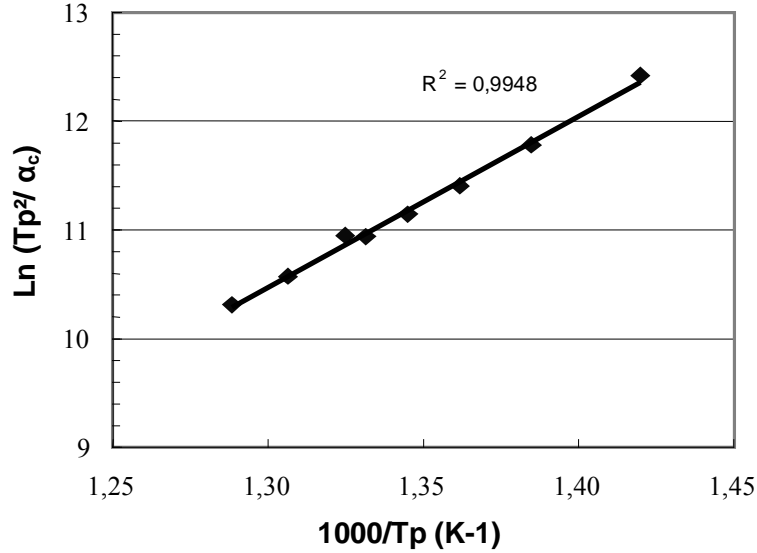
Conformément à l'équation, nous observons sur la figure II.14 un décalage de  $T_p$  vers les hautes températures lorsque la rampe de montée en température augmente.



**Fig. II.14. Courbes DSC du verre  $80\text{GeS}_2\text{--}10\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--}10\text{CsCl}$  pour différentes vitesses de chauffe allant de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  à  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .**

En reportant  $\ln(T_p^2 / \alpha_c)$  en fonction de  $1/T_p$ , il est possible de déterminer l'énergie d'activation du matériau. La figure II.15 montre l'évolution de l'énergie d'activation du verre  $80\text{GeS}_2\text{--}10\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--}10\text{CsCl}$  sans nucléation. Par la méthode des moindres carrés, une valeur de  $E_c$  égale à  $131,7 \text{ kJ/mol}$  a été calculée pour ce verre de base. Pour le verre nucléé à  $350^\circ\text{C}$

pendant 40 minutes, nous avons trouvé une valeur d'énergie d'activation identique au verre de base. Ceci signifie que nous sommes en présence d'une cristallisation gouvernée par une croissance cristalline.



**Fig. II.15.  $\ln(Tp^2/\alpha_c)$  en fonction de  $1000/Tp$  pour la détermination de l'énergie d'activation du verre  $80GeS_2-10Sb_2S_3-10CsCl$ .**

#### 4.5 Détermination du coefficient d'Avrami

Nous avons calculé le coefficient d'Avrami  $n$  du verre  $80GeS_2-10Sb_2S_3-10CsCl$  pour déterminer la dimensionnalité de la croissance cristalline à partir de l'équation [34] :

$$n = \frac{2,5.R.Tp^2}{\Delta T.E} \quad (\text{Rel.II.20})$$

Avec,  $\Delta T$  : la largeur du pic de cristallisation à mi-hauteur et  $E$  : l'énergie d'activation de cristallisation.

Avant de déterminer  $n$ , il est nécessaire de vérifier l'applicabilité de la relation à notre verre. Malek [36] propose une relation linéaire basée sur la forme du pic de cristallisation selon :

$$S = 0,521 + 0,916\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right) \quad (\text{Rel.II.21})$$

$T_1$  et  $T_2$  étant les températures au point d'inflexion du pic de cristallisation.

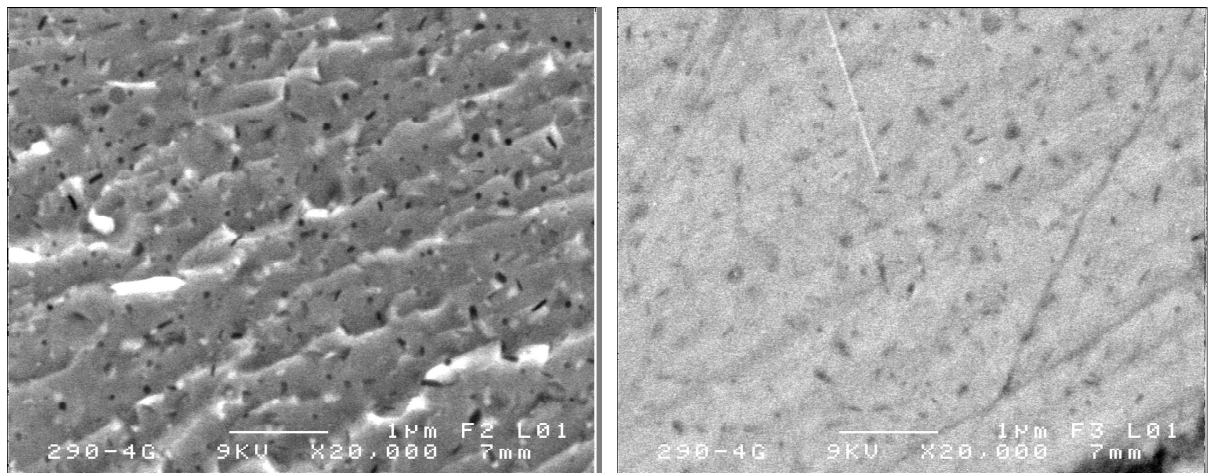


Notre verre est bien situé sur la droite donnée en référence [36]. L'exposant d'Avrami  $n$  calculé est proche de 3 indiquant que la croissance cristalline s'effectue en 3 dimensions. Ceci indique aussi que le taux de nucléation est nul, c'est à dire que le nombre de nucléi est constant.

#### 4.6 Observation au microscopique électronique à balayage (MEB)

Dans le but d'étudier l'influence du traitement thermique sur la taille et la distribution de cristaux dans la matrice vitreuse, le verre de base  $80\text{GeS}_2-10\text{Sb}_2\text{S}_3-10\text{CsCl}$  a été recuit à différentes températures pour différentes durées.

En raison du caractère d'isolant électrique de nos verres, l'observation à l'aide du MEB a nécessité la métallisation préalable des échantillons par une fine couche d'or-palladium ou de carbone ; des entailles ont été réalisées par scalpel en surface de l'échantillon pour observer le volume de l'échantillon. Cette technique permet de plus d'obtenir une meilleure résolution de l'image (figure II.16). Le microscope utilisé est un JSM6301F de la marque JEOL Inc.

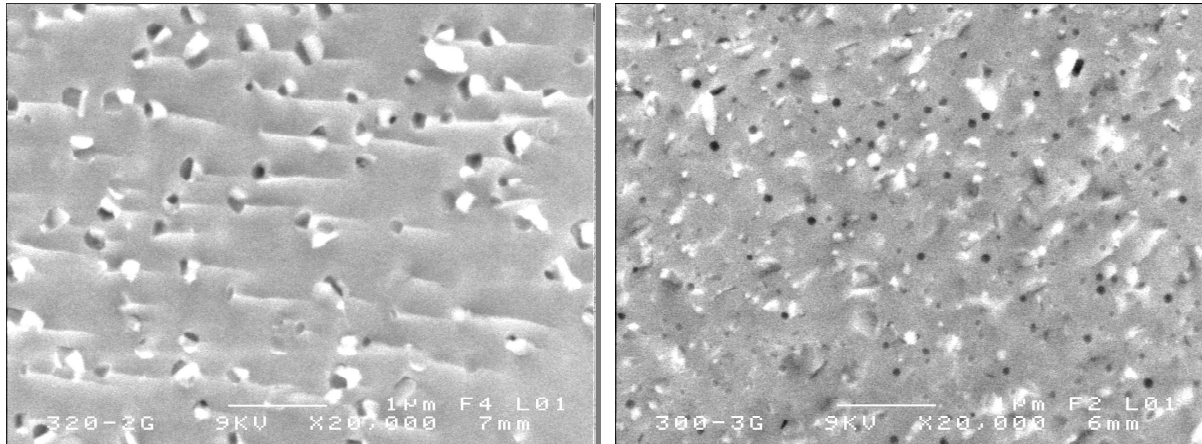


**Fig. II.16. Observation au MEB du verre  $80\text{GeS}_2-10\text{Sb}_2\text{S}_3-10\text{CsCl}$  recuit à  $290^\circ\text{C}$  144 h.**

**a) image observée dans une entaille réalisée par scalpel**

**b) image de la surface polie.**

Nous avons constaté, par analyse des images obtenues au MEB, que les cristaux sont obtenus de manière homogène dans la matrice vitreuse avec un diamètre moyen de 100nm (figures II.16 et II.17). A partir de ces images, nous avons estimé un volume maximal de cristallisation compris entre 15 et 20%.



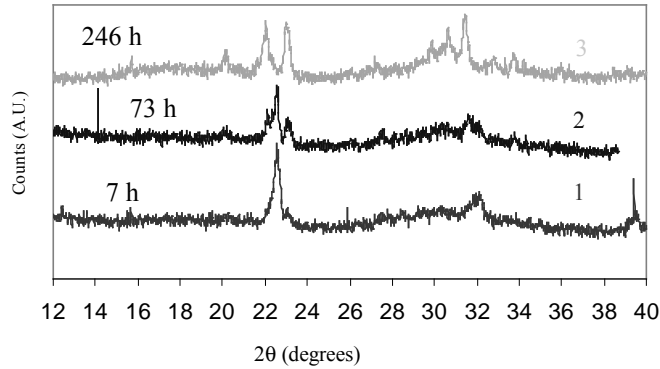
**Fig. II.17. Observation au MEB de deux vitrocéramiques obtenues à partir du  $80\text{GeS}_2\text{-}10\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$  recuit à : a).  $320^\circ\text{C}$  pendant 10 heures. b).  $300^\circ\text{C}$  pendant 50 heures.**

A partir des figures II.16 et II.17, nous pouvons constater qu'une température de recuit faible avec une longue durée permet d'obtenir un plus grand nombre de cristaux ayant une taille plus petite. Ceci est évidemment recherché pour minimiser des pertes optiques par diffusion.

La faible taille des cristallites ne permet pas d'analyser la nature des cristaux par EDS. En effet, les analyses effectuées au Microscope Electronique à balayage "JSM 6400" de JEOL couplé au système d'analyse EDS Oxford (logiciel d'Oxford Link INCA), nécessitent une sonde qui explore environ  $1\text{ }\mu\text{m}^3$  de volume, soit environ 1000 fois plus que le volume d'un cristal cubique de 100 nm.

#### 4.7 Diffraction RX

L'étude de la cristallisation par diffraction aux rayons X est plus complexe qu'une simple observation au MEB. En effet, nous avons constaté au cours des céramisations que les pics de cristallisation n'apparaissent qu'à partir d'une certaine taille de cristaux et d'un certain taux de cristallisation. Des études de diffraction de rayons X ont été effectuées sur des disques polis et sur des poudres d'échantillons massifs ayant subi différents traitements thermiques, conduisant au même résultat (figure II.18). Les résultats obtenus démontrent que la cristallisation se produit de façon volumique au cœur de l'échantillon.



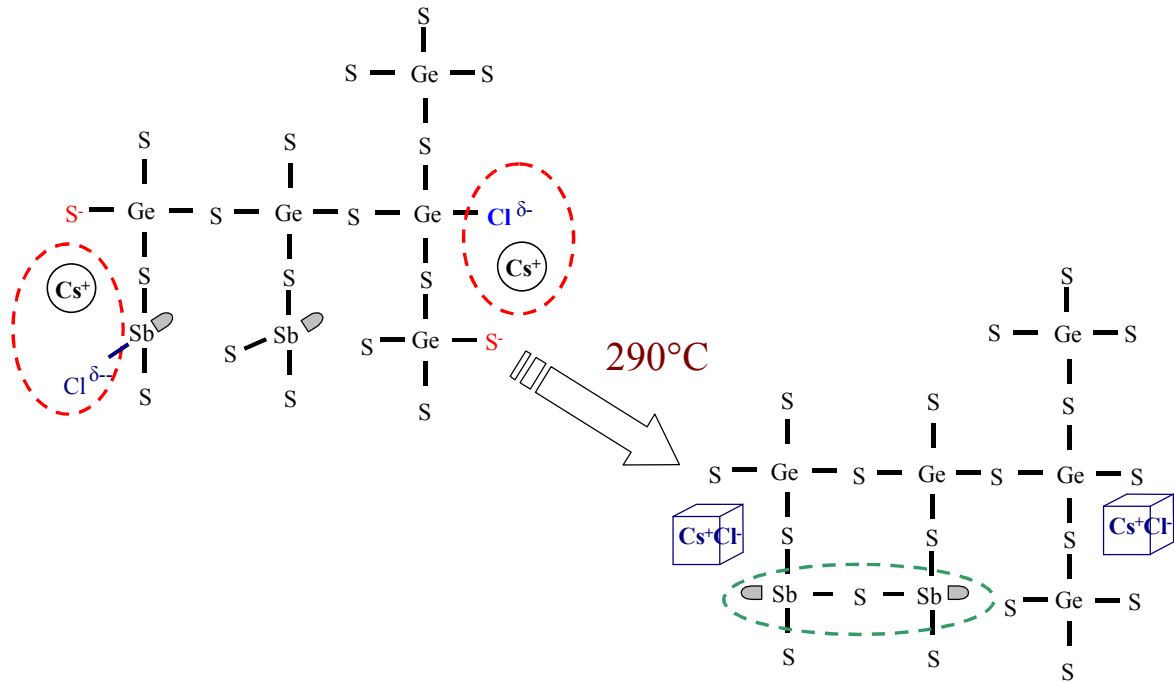
**Fig. II.18. Evolution des courbes de diffraction X du verre  $80\text{GeS}_2\text{-}10\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}10\text{CsCl}$  recuit à  $290^\circ\text{C}$  pendant différentes durées.**

Les pics de diffraction X de l'échantillon recuit 7 heures à  $290^\circ\text{C}$  correspondent à une maille cubique primaire de paramètre  $a = 4,00 \text{ \AA}$ , proche du CsCl ( $a = 4,12 \text{ \AA}$ ). Il est possible qu'un faible pourcentage de  $\text{Ge}^{2+}$  ait substitué les ions  $\text{Cs}^+$  de la maille ou  $\text{S}^{2-}$  substituant le  $\text{Cl}^-$ , ce qui provoque une diminution du paramètre de maille. Après 73 heures de recuit à  $290^\circ\text{C}$ , la phase prédominante est toujours la phase cubique primaire, mais on constate l'apparition de deux nouveaux pics. Ces phases n'ont pu être identifiées puisqu'elles ne correspondent à aucune phase connue. Après 10 jours de recuit, le pic initial disparaît totalement au profit des deux pics cités précédemment. L'un des seconds pics observés possède des paramètres de maille très proches du CsCl. On peut supposer que la première phase se décompose pour former deux nouvelles phases. L'hypothèse formulée est le rejet du squelette du cristal des entités  $\text{Ge}^{2+}$  et/ou  $\text{S}^{2-}$ .

#### 4.8 Approche structurale

Pour mieux comprendre le mécanisme de cristallisation, quelques hypothèses structurales ont été proposées. Dans le réseau aperiodique, nous supposons que les ions  $\text{Cl}^-$  sont liés au Ge ou Sb pour former des atomes non-pontants, tout comme certains  $\text{S}^-$  qui interagissent directement par des liaisons ioniques avec le  $\text{Cs}^+$  [6]. L'introduction progressive d'halogénures d'alcalins mène à une dépolymérisation du verre. Les atomes de chlore peuvent être rejetés du squelette vitreux lors de traitements thermiques appropriés, créant une déstabilisation de la matrice vitreuse. Ce faible équilibre entre le CsCl appartenant ou non au réseau vitreux explique la nucléation de petites particules ayant des difficultés à croître par diffusion dans une matrice vitreuse de forte viscosité. La cristallisation de phase CsCl est

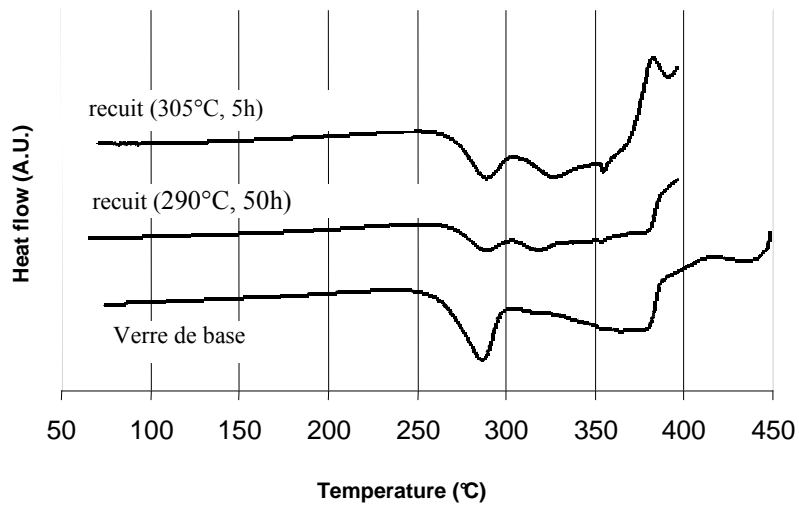
majoritairement gouvernée par la cinétique de diffusion des ions  $\text{Cs}^+$  à travers le réseau et non de façon thermodynamique par modification du squelette. Nous avons représenté schématiquement la cristallisation du  $\text{CsCl}$  dans la matrice vitreuse sur la figure II.19. Il est bien sûr compréhensible que  $\text{S}^{2-}$ , abondamment présent dans la matrice, puisse remplacer partiellement le  $\text{Cl}^-$ .



**Fig. II.19. Hypothèse structurale de la cristallisation du verre  $62,5\text{GeS}_2\text{-}12,5\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}25\text{CsCl}$  soit  $\text{Ge}_5\text{Sb}_2\text{S}_{13}\text{Cs}_2\text{Cl}_2$**

La courbe DSC du verre de base  $62,5\text{GeS}_2\text{-}12,5\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}25\text{CsCl}$  est présentée sur la figure II.20. Ce verre possède une température de transition vitreuse de  $262^\circ\text{C}$  et un début de pic de cristallisation  $T_x$  de  $382^\circ\text{C}$ , soit un  $\Delta T$  de  $120^\circ\text{C}$  qui lui confère une certaine résistance à la cristallisation.

Ce verre a été recuit dans une gamme de températures allant de  $270^\circ\text{C}$  à  $380^\circ\text{C}$  selon différentes durées. Les courbes DSC de deux vitrocéramiques sont présentées sur la figure II.20. Il existe peu de différences entre les courbes des vitrocéramiques et celle du verre de base. Le maintien de la  $T_g$  à une température fixe entre verre et vitrocéramique indique une faible évolution de la réticulation du réseau vitreux. Ainsi, la cristallisation d'une phase ne déstabilise pas la matrice vitreuse résiduelle, conduisant à une croissance contrôlée.



**Fig. II.20.** Courbes DSC du verre  $62,5\text{GeS}_2\text{-}12,5\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}25\text{CsCl}$  et des vitrocéramiques.

## 5 Propriétés des vitrocéramiques transparentes dans l'infrarouge

### 5.1 Propriétés optiques

Les vitrocéramiques contiennent, par définition, des cristaux dans une matrice vitreuse. Ces cristaux provoquent des diffusions de la lumière. Dans un matériau transparent, deux types de diffusion sont généralement considérés.

- 1- Régime de MIE : il s'applique dans le cas où les particules ont un diamètre proche des longueurs d'onde considérées. La diffusion de MIE désigne la diffusion provoquée par des particules dont le rayon oscille entre 0,1 et 10 fois la longueur d'onde. Cette théorie est complexe et des résultats quantitatifs ne sont obtenus qu'avec des particules sphériques. On note que la puissance diffusée est maximale lorsque la longueur d'onde est proche du rayon de la particule. Enfin, contrairement à la théorie de Rayleigh, la puissance rétro-diffusée est plus grande que la puissance diffusée dans la direction de l'onde incidente.
- 2- Régime de Rayleigh (régime nanométrique) : il est applicable dans le cas de particules ayant des diamètres nettement inférieurs aux longueurs d'onde utilisées. Les vitrocéramiques transparentes se situent plutôt dans le régime de diffusion Rayleigh. L'équation de Rayleigh caractéristique de la diffusion de la lumière d'objets nanométriques est la suivante [37] :

$$\frac{I_{\theta}}{I_{i,u}} = \frac{9\pi^2}{2} \left[ \frac{(n_p^2 - n_o^2)}{(n_p^2 + n_o^2)} \right]^2 \frac{V_p^2 N_p}{\lambda^4 R p^2} (1 + \cos^2 \theta) \quad (\text{Rel.II.22})$$

avec  $I_{\theta}$  : intensité de la lumière diffusée

$I_{i,u}$  : lumière incidente

$n_p$  : indice des inclusions

$n_o$  : indice de la matrice

$V_p$  : volume molaire des particules

$N_p$  : densité de particules

La diffusion de la lumière dans une vitrocéramique est relativement complexe. Pour mieux décrire cette diffusion, la notion de turbidité est généralement utilisée. Cette notion, à

l'origine, caractérise un liquide contenant des matières en suspension et/ou des composés chimiques colorés qui en atténuent la transparence. La diffusion provoquée par les cristaux au sein de la matrice vitreuse est fonction de nombreux critères tels que le nombre, la taille, et l'indice de réfraction des cristaux.

Une équation décrivant la turbidité  $\tau$  ( $\text{m}^{-1}$ ) d'une vitrocéramique, a été proposée par Hendy [38] :

$$\tau = \frac{14}{15\pi} \varphi (1 - \varphi) k^8 R^7 \left( \frac{\Delta n}{n} \right)^2 \quad (\text{Rel.II.23})$$

avec

$\varphi$  : fraction volumique

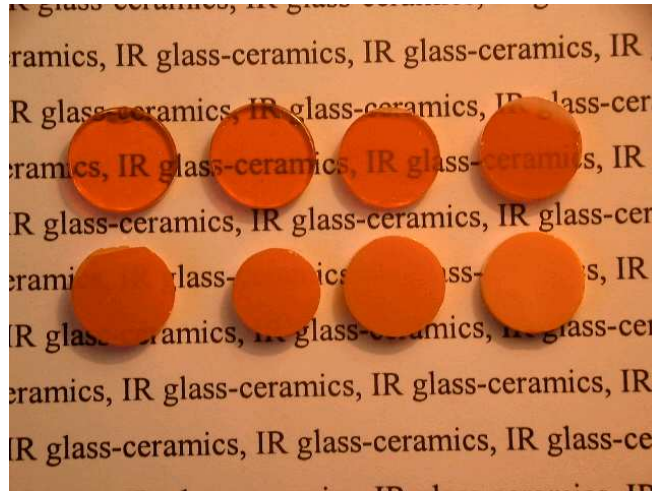
$\Delta n$  : différence d'indice de réfraction entre la matrice vitreuse et la phase cristallisée

$R$  : rayon des inclusions

$k$  : vecteur d'onde

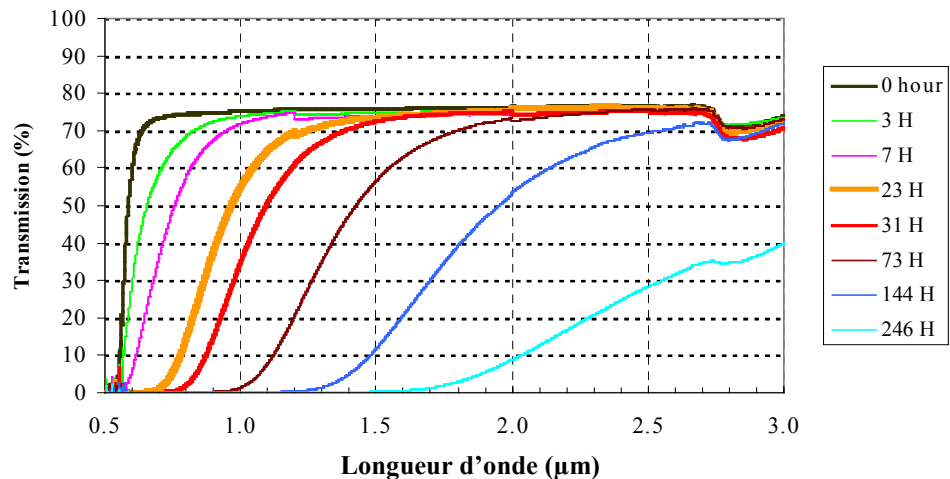
La fréquence de la lumière  $k$  étant un paramètre fixé lors de la manipulation, il est clair d'après cette équation, que la taille de cristaux  $R$  est le paramètre déterminant pour obtenir une vitrocéramique transparente. Les expériences ont démontré dans notre cas que la diffusion est faible lorsque les cristallites sont de taille inférieure à 100 nm et lorsque l'indice de réfraction des phases cristallisées est proche de l'indice du verre.

La figure II.21 montre une série de vitrocéramiques, obtenues en chauffant le verre de base  $62,5\text{GeS}_2\text{-}12,5\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}25\text{CsCl}$  à  $290^\circ\text{C}$  pendant des durées pouvant atteindre 246 heures. Nous avons observé que les échantillons recuits perdent progressivement en transmission dans le domaine du visible au fur et à mesure de l'allongement du temps de recuit. Ceci est dû à un phénomène de diffusion généré par la présence de nanocristaux au sein de la matrice vitreuse.

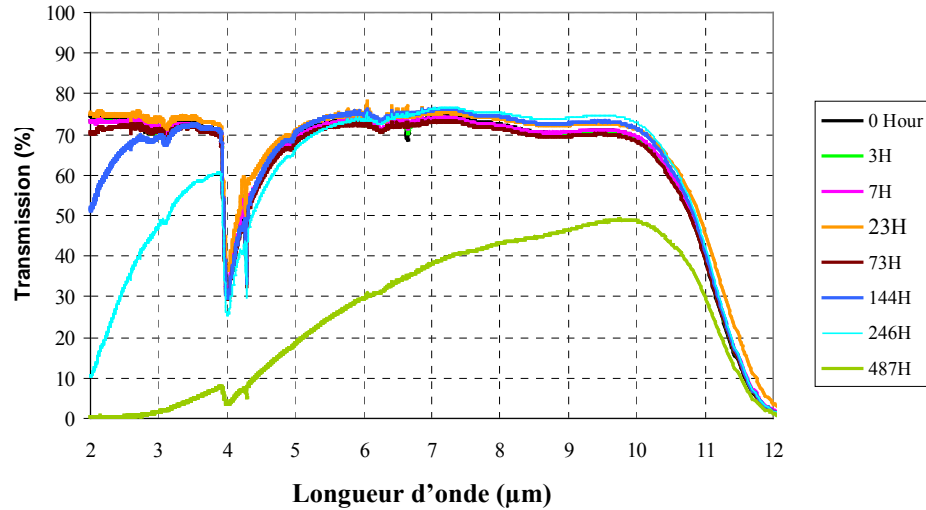


**Fig. II.21. Vitrocéramiques obtenues par recuit du verre  $62,5\text{GeS}_2\text{-}12,5\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}25\text{CsCl}$  à  $290^\circ\text{C}$  selon différentes durées**

Les mesures de transmission optique dans le visible et le proche infrarouge ont été réalisées sur un spectromètre à double rayon avec une précision de  $\pm 0.5\%$ . Un spectromètre à transformée de Fourier a été utilisé pour le moyen et lointain infrarouge avec une précision de  $\pm 2\%$ . Toutes les mesures ont été effectuées sur des échantillons parallèles et polis (diamètre : 10 mm, épaisseur : 2.5 mm). Nous notons que les pertes par diffusion n'affectent pas la transmission dans le moyen et lointain IR (figures II.22). Ces nanocristaux au sein de la matrice vitreuse repoussent progressivement le début de la transmission vers les grandes longueurs d'onde.







**Fig. II.22.** Transmission dans le visible et proche infrarouge de vitrocéramiques ( $e=2\text{mm}$ ) obtenues par recuit du verre  $62,5\text{GeS}_2\text{-}12,5\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}25\text{CsCl}$  à  $290^\circ\text{C}$  selon différentes durées.

## 5.2 Propriétés mécaniques

Le principe de mesure des propriétés mécaniques a préalablement été décrit au début du chapitre. Les différents paramètres sont maintenus inchangés pour permettre des comparaisons. Nous avons caractérisé diverses propriétés d'une série de vitrocéramiques obtenues pour différentes durées de traitement thermique à  $290^\circ\text{C}$ . Les paramètres ayant le plus évolué par rapport au temps de traitement thermique sont la dureté et la ténacité. Dans le tableau II.2 sont référencées les valeurs de la masse volumique  $\rho$ , du module d'Young  $E$ , du module de cisaillement  $G$  en fonction de la durée du traitement thermique sur le verre  $62,5\text{GeS}_2\text{-}12,5\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}25\text{CsCl}$ .

**Tableau II.2.** Masse volumique  $\rho$ , module d'Young  $E$ , module de cisaillement  $G$  en fonction de la durée du traitement thermique du verre  $62,5\text{GeS}_2\text{-}12,5\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}25\text{CsCl}$ .

Recuit (h)	$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	$E$ (GPa)	$G$ (GPa)
0	3,22	16,5	6,53
1	3,23	17,0	6,81
3	3,23	16,9	6,75
7	3,22	16,4	6,54
23	3,23	16,8	6,82
31	3,23	16,6	6,48
72,5	3,23	17,7	6,71
144	3,23	17,3	6,52
245,5	3,23	17,6	6,69
486,7	3,23	17,1	6,79
918	3,27	18,6	7,47

L'augmentation du module d'Young et du module de cisaillement lors d'un recuit à 290°C durant 918 heures est liée à la cristallisation d'une nouvelle phase à base de germanium.

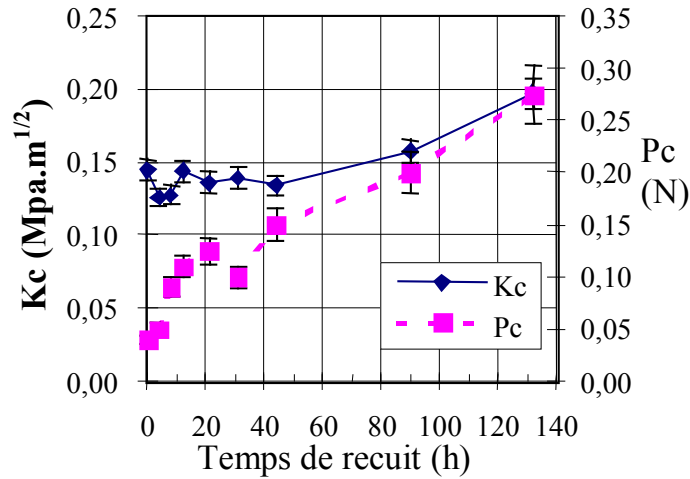
Nous avons mesuré la dureté et la ténacité des composites suivant la méthode décrite précédemment. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau II.3. Dureté et Ténacité du verre 62,5GeS<sub>2</sub>-12,5Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-25CsCl recuit à 290°C selon différentes durées**

Temps de recuit à 290°C	0 h	14 h	32 h	90 h
Dureté Hv (Kg.mm <sup>-2</sup> )	133,4	132,5	125,5	125,3
Incertitude (Kg.mm <sup>-2</sup> )	± 2,3	± 2,1	±1,8	±2,5
Ténacité (MPa.m <sup>1/2</sup> )	0,148	0,146	0,139	0,162
Incertitude (MPa.m <sup>1/2</sup> )	± 0,01	± 0,013	± 0,15	± 0, 014

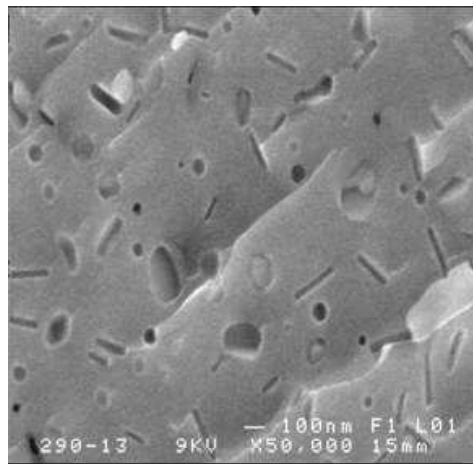
La génération de nanocristaux de CsCl dans le volume provoque une modification du squelette de la matrice vitreuse, induisant une légère diminution de la dureté. Malgré la présence d'une densité de cristaux proche de 15%, la résistance à la propagation des fissures n'a pas évolué. Nous pouvons supposer que la taille et /ou la densité de cristaux générés restent trop faibles pour engendrer une modification de ce paramètre.

L'évolution des propriétés mécaniques de vitrocéramiques obtenues par recuits du verre à 290°C est présentée sur la figure II.23. Il est possible d'observer que la ténacité évolue peu jusqu'à 40 heures de recuit puis augmente progressivement. Cependant, la charge critique à l'initiation de fissures (Pc) augmente continûment avec le temps de recuit [39].



**Fig. II.23. Ténacité ( $K_c$ ) et charge critique pour l'initiation de fissures ( $P_c$ ) de vitrocéramiques obtenues par recuit du verre  $62,5\text{GeS}_2\text{-}12,5\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}25\text{CsCl}$  à  $290^\circ\text{C}$  selon différentes durées.**

Pour de longues durées de recuit, des cristaux sous forme d'aiguilles apparaissent dans la vitrocéramique (figure II.24). Ces cristaux sont responsables de l'augmentation de la ténacité et de la charge à appliquer pour observer la création de fissures, qui n'étaient pas observables pour des temps de recuits inférieurs à 40 heures. Pour des durées de céramisation supérieures à 400 heures, la croissance de ces cristaux mène progressivement à l'opacité du verre dans le lointain infrarouge.



**Fig. II.24. Observation au MEB de la vitrocéramique obtenue par recuit du verre  $62,5\text{GeS}_2\text{-}12,5\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}25\text{CsCl}$  à  $290^\circ\text{C}$  durant 132 heures.**

Malgré le fort coefficient de dilatation thermique de l'halogénure d'alcalin, aucune modification du coefficient de dilatation n'a été observée après céramisation (tableau II.4). La cristallisation du CsCl provoque une séparation de phase progressive qui modifie peu la structure principale du réseau vitreux.

**Tableau II.4. Coefficient de dilatation du verre  $62,5\text{GeS}_2\text{-}12,5\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}25\text{CsCl}$  recuit à  $290^\circ\text{C}$  selon différentes durées**

<i>Temps de recuit à <math>290^\circ\text{C}</math></i>	<i>0 h</i>	<i>14 h</i>	<i>32 h</i>	<i>70 h</i>
$\alpha$ ( $10^{-6}.\text{K}^{-1}$ )	22,6	23,6	23,0	22,5
Incertitude ( $10^{-6}.\text{K}^{-1}$ )	$\pm 0,3$	$\pm 0,4$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$

## **6 Conclusion**

Les premières vitrocéramiques transparentes dans l'infrarouge, obtenues de façon reproductible, ont été réalisées au laboratoire Verres et Céramiques de Rennes. Ces vitrocéramiques présentent une bande de transmission allant du visible jusqu'à 11,5  $\mu\text{m}$ .

Les études thermodynamiques effectuées nous ont permis d'optimiser les paramètres de nucléation et de croissance de cristallites. Par analyse de diffraction de rayons X, nous avons déterminé que les particules générées sont constituées d'une phase cubique à base de CsCl.

La céramisation contrôlée du verre  $62,5\text{GeS}_2\text{-}12,5\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}25\text{CsCl}$  a conduit à une lente formation de particules d'une taille comprise entre 50 et 100 nm. Le contrôle de la vitesse de cristallisation de phase CsCl peut s'expliquer par la mobilité réduite de gros cation  $\text{Cs}^+$  au sein du verre. Leur faible diffusion engendrerait une limitation du taux de césium aux abords des cristaux, expliquant une lente croissance des particules.

Malgré une densité d'environ 15% de cristaux, les propriétés mécaniques du verre telles que la dureté et la ténacité ont faiblement évolué pour de courts temps de céramisation. En effet, la cristallisation du CsCl modifie peu la structure originelle du verre. Ainsi, le verre résiduel garde ses propriétés mécaniques initiales. Cependant, nous avons noté une croissance continue de la charge critique à l'initiation de fissures en fonction du temps de recuit. Les principales modifications des caractéristiques mécaniques ont été obtenues par cristallisation d'une seconde phase sous forme d'aiguilles, inhérente au verre de base, lors de traitements thermiques supérieurs à quarante heures.

## **Bibliographie**

- [1] J.A. Savage, Infrared optical materials and their antireflexion coating, Adam Hilger Ltd, 1985
- [2] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Ed. Masson, Paris, 1982
- [3] A.K. Varshneya, Fundamentals of Inorganic glasses, Academic Press, 1994
- [4] X.H. Zhang, Thèse de l'Université de Rennes 1, 1988
- [5] Y. Guimond, Thèse de l'Université de Rennes 1, 1998
- [6] M. Guignard, Thèse de l'Université de Rennes 1, 2005
- [7] A.B. Seddon, 9<sup>th</sup> International Symposium on Non-oxide glasses, 1994
- [8] Zhang, X. H.; Fonteneau, G.; Lucas, J. Tellurium halide glasses, 'New materials for transmission in the 8-12  $\mu\text{m}$  range', JNCS, 104(1), 38-44, 1988
- [9] K. Senechal, Thèse de l'Université de Rennes 1, 2003
- [10] S. Danto, Thèse de l'Université de Rennes 1, 2005
- [11] I. Melscouet, Thèse de l'Université de Rennes 1, 2000
- [12] Camilo, Gilberto M., Mechanical properties of chalcogenide glasses : A Review., Proceedings of SPIE, 4940, 222-229, 2003
- [13] G. Beall, Glass-ceramic material, Glass Science and Technology 8, Zdenek Strnad, 1986
- [14] Xianghua Zhang, Hongli Ma and Jacques Lucas, 'A new class of infrared transmitting glass-ceramic based on controlled nucleation and growth of alkali halide in a sulphide based glass matrix', JNCS 337, 130-135, 2004
- [15] C. Kittel, Introduction to solid state physics, I. Jhon Wiley and sons Ed, 1976
- [16] C. Kittel, Physique de l'état solide, Dunod, Paris, 1998
- [17] Kokorina V.F., Glasses for Infrared Optics, 1966
- [18] B.Frumavora, M. Frumar, J. Malek, Mater. Res. Bull. 29, p 1035, 1994
- [19] B.R. Lawn et D.B. Marshall, « hardness, toughness and brittleness : an indentation analysis », J.Am.Ceram.Soc. 62 [7-8], 347-350, 1979
- [20] J-P. Guin, Thèse de l'Université de Rennes 1, Octobre 2001
- [21] J-P. Guin, T.Rouxel, J-C. Sangleboeuf, I. Melscoet, J. Lucas, J.Am, Ceram. Soc. 85 (6), p 1545, 2002
- [22] E. Le Bourhis, P. Gadaud, J-P.Guin, N. Tounerie, X.H. Zhang, J. Lucas, T. Rouxel, "Temperature dependance of the mechanical behaviour of a GeAsSe glass", Scripta Materialia 45, p 317-323, 2001

- [23] N. Afify, M.A. Abdel-Rahim, A.S. Abdel-Rahim, M.M. Hafiz, JNCS 128, p269, 1991
- [24] N. Afify, JNCS 142, p247, 1992
- [25] Cernoskova E. Z.G. Ivanova, V. Pamukchieva, Thermo-chim Acta 316, p 97, 1998
- [26] J. Vasquez, P.L. Lopez-Aleman, P. Villares, R. Jiménez-Garay, J. Alloys Compd. 270, p 179, 1998
- [27] Turnbull. D., 'Rate of nucleation in condensed systems', J. Chem. Phys., 17, 71-73, 1949
- [28] M. Volmer, A. Weber, 'Klimbildung in übersättigten gebilden', Z. Phys. Chem. 119, p.277-301, 1926
- [29] M.C. Weinberg, E.D. Zanotto, 'Re-examination of the temperature dependence of the classical nucleation rate : homogeneous nucleation in glass', JNCS, 74, p.1905-1909, 1991
- [30] M. Volmer, M. Marder, 'Zur theorie der linearen kristallisationsgeschwindigkeit', Z. Phys. Chem. 154, p. 97-112, 1931
- [31] D.Turnbull, M.H. Cohen, 'Crystallisation kinetics and glass formation', Modern aspects of the vitreous state, Ed. S.D. Mackenzie, 1960
- [32] C.S. Ray, D.E. Day, W. Huang, K.L. Narayan, T.S. Cull and K.F. Kelton, JNCS 204, p. 1, 1996
- [33] C.S. Ray, X. Fang and D.E. Day, J. Am. Ceram. Soc. 83 (4), p. 865, 2000
- [34] C.S. Ray and D.E. Day, J. Am. Ceram. Soc. 73 (2), p. 439, 1999
- [35] H.E. Kissinger, Anal. Chem. 29 (11), p. 1702, 1957
- [36] J. Malek, Thermochim. Acta 267, p. 61, 1995
- [37] Prod'homme. L Rayleigh diffusion in optic glass. Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Academie des sciences, 245(3), 300-2, 1957
- [38] S. Hendy, 'Light scattering in transparent glass-ceramics', Appl. Physics letters, vol. 81, N°7, 1171, 2002
- [39] S. Zhu, H.L. Ma, L. Calvez, X. Zhang, J. Lucas, J.L Adam, H. Shang, T Rouxel, 'Optical and mechanical properties of far infrared transmitting glass ceramics', ISNOG 2005

## Chapitre III

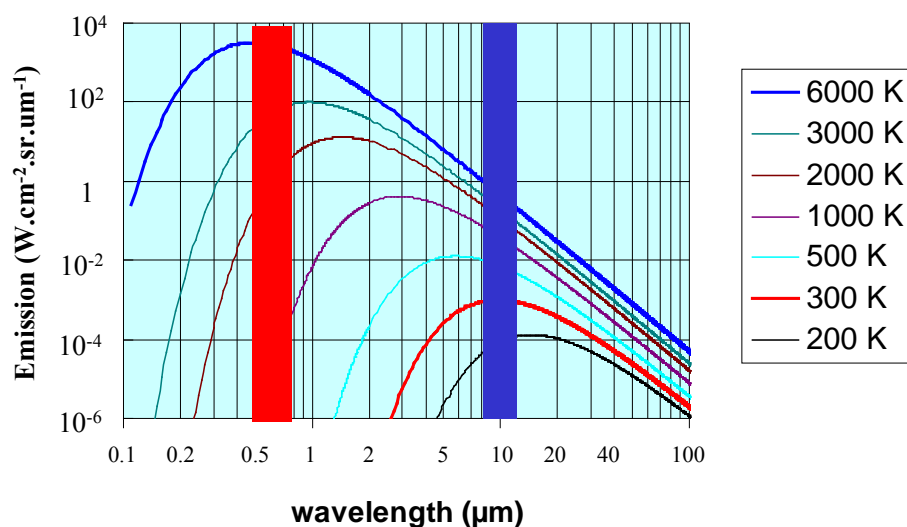
# *Synthèse et caractérisation de nouveaux verres de chalco-halogénures à base de sélénium*





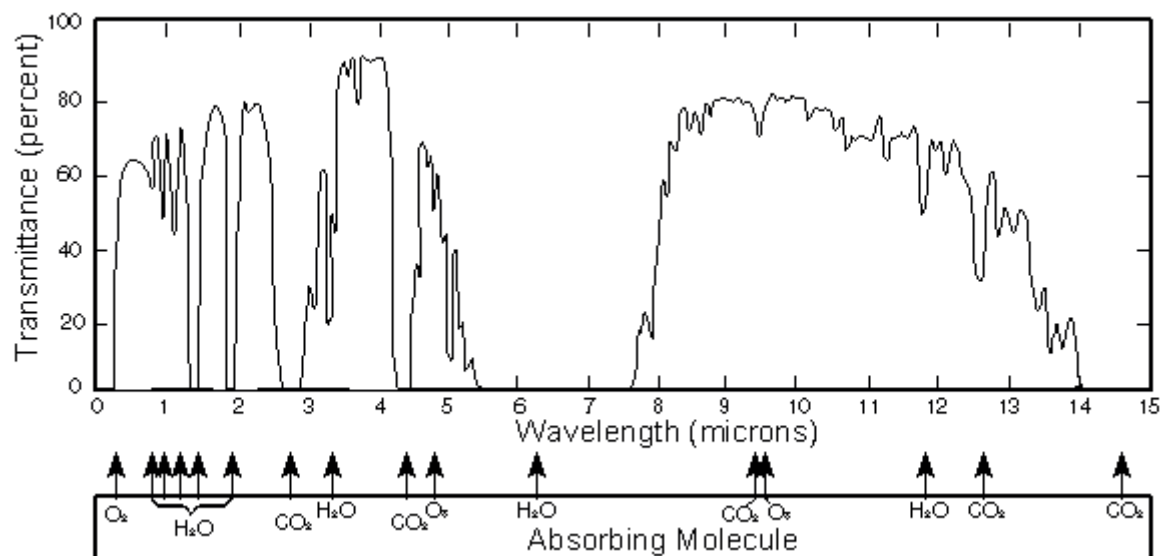
## 1 Introduction

L'émission d'un corps est directement liée à sa température. Ainsi, plus un corps est chaud, plus il émet de rayonnements électromagnétiques et plus son rayonnement se décale vers les courtes longueurs d'onde. Comme le montre la figure III.1, le domaine visible est atteint pour des températures supérieures à 1000K, la surface du soleil étant à environ 6000K, celui-ci nous apparaît blanc. Les corps proches de la température ambiante (300K), tel que le corps humain, émettent à leur maximum entre 8 et 12  $\mu\text{m}$ . Aussi, l'énergie rayonnée par le corps humain est proche de 60 Watts.



**Fig. III.1 : Emission de corps noirs à différentes températures selon la longueur d'onde**

Dans le but de travailler pleinement avec les deux fenêtres de transparence atmosphérique comprises entre 3-5 et 8-12  $\mu\text{m}$  (figure III.2), nous avons substitué le sélénium au soufre. Comme décrit au chapitre 2 (Rel.II.7), un élément de masse molaire supérieure provoque un décalage de la coupure multiphonon vers les grandes longueurs d'onde. Le sélénium, élément de masse molaire supérieure à celle du soufre, permet de décaler la coupure multiphonon des verres vers les grandes longueurs d'onde jusqu'à 16  $\mu\text{m}$ .



**Fig. III.2. Transparence de l'atmosphère et principales absorptions**

Les verres à base de germanium, sélénium et antimoine ou arsenic, ont été longuement étudiés [1-3]. Pour des raisons d'hygiène et de sécurité, nous avons opté pour un travail exclusif avec l'antimoine. En effet, l'arsenic nécessite d'être chauffé à température élevée dans le but de le purifier. Bien que les verres de chalcogénures les plus commercialisés contiennent de l'arsenic, la possibilité de travailler en présence d'un élément toxique tel que l'oxyde d'arsenic  $\text{As}_2\text{O}_3$  en forte proportion, doit être évitée. Nous avons choisi d'écarter les verres à base de tellure car bien qu'ayant un large domaine de transmission pouvant excéder les 20  $\mu\text{m}$ , ces verres possèdent une faible stabilité thermique [4]. Le choix de synthèse de verres à base de sélénium s'est donc imposé.

Des halogénures d'alcalins ou de métaux ont été incorporés aux verres Ge-Sb-Se à fortes liaisons covalentes. Au cours de ce chapitre, nous présenterons les domaines vitreux obtenus par addition de ces éléments au pseudo-binaire  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ . Les propriétés physiques et thermomécaniques, la résistance à la corrosion de compositions spécifiques seront décrites.

## 2 Domaines vitreux connus à base de Ge-Sb-Se

### 2.1 Ternaire Ge-Sb-Se

Le domaine vitreux du système Ge-Sb-Se est bien connu. Les verres issus de ce système sont étudiés depuis plus de 30 ans essentiellement pour leur transmission qui s'étend de 0,8 à 16 microns [5-7]. Ils sont candidats pour l'imagerie thermique dans la 3<sup>ème</sup> fenêtre atmosphérique 8-12 microns. Plusieurs de ces verres sont commercialisés par au moins trois sociétés : Amorphous Materials Inc (USA), Vitron (Allemagne), et Umicore IR Glass (France).

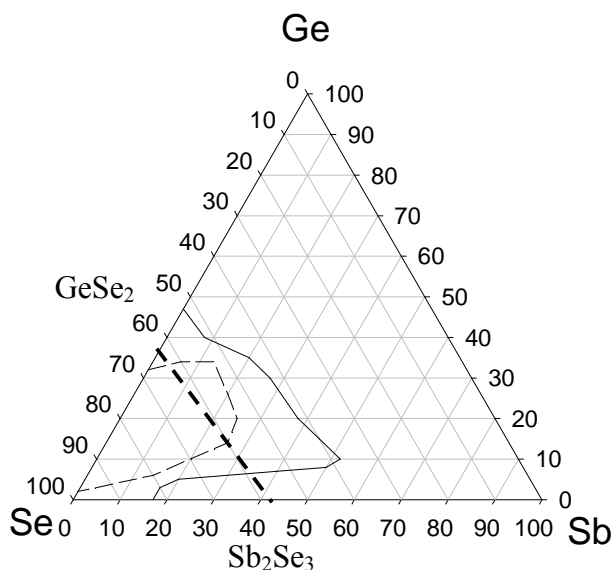
Les caractéristiques des éléments utilisés pour synthétiser ces verres sont rassemblées dans le tableau III.1. A titre de comparaison, le prix moyen au kilo de chaque élément pratiqué sur le marché actuel est indiqué.

**Tableau III.1. Caractéristiques principales des éléments Ge, Sb, Se.**

	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	Masse atomique (g.mol <sup>-1</sup> )	T <sub>fusion</sub> (°C)	T <sub>ébullition</sub> (°C)	Prix Euros/Kg
Ge (5N)	5,32	72,59	937,4	2830	1500
Sb (5N)	6,69	121,75	630,5	1380	400
Se (5N)	4,79	78,96	217	685	100

Compte tenu du prix du germanium, de nombreuses études ont été effectuées pour développer des verres sans cet élément. Cependant, les verres obtenus sont soit instables thermodynamiquement (les verres Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-CuI par exemple [8-9]), soit relativement fragiles mécaniquement (Te-As-Se) pour être utilisés comme optiques frontales.

Le domaine vitreux du système ternaire Ge-Sb-Se est représenté à la figure III.3 pour des verres trempés à l'eau à température ambiante.

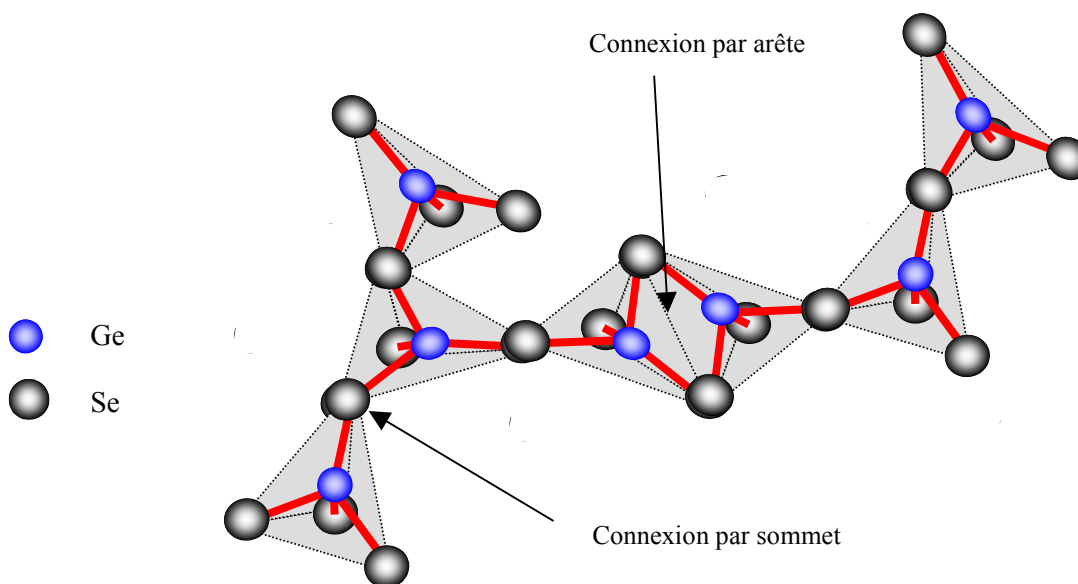


**Fig. III.3. Diagramme ternaire Ge-Sb-Se**

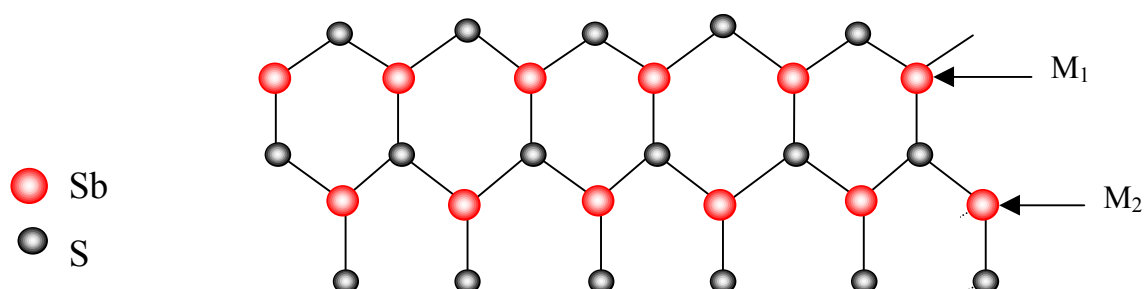
— — — trempe à l'air, ——— trempe à l'eau, ---- ligne  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$

Sans purification préalable, la transmission infrarouge de ces verres présente de fortes absorptions caractéristiques des vibrations des groupements Ge-O, O-H et  $\text{H}_2\text{O}$ , situées respectivement à 12,8  $\mu\text{m}$ , 2,9  $\mu\text{m}$ , 6,2  $\mu\text{m}$ .

Le système ternaire Ge-Sb-Se nous sert de point de départ aux recherches de nouveaux diagrammes vitreux. Sur le plan structural, dans le cas limite de  $\text{GeSe}_2$ , les tétraèdres  $\text{GeSe}_{4/2}$  sont directement connectés les uns aux autres. Si l'on raisonne par analogie avec le cristal  $\text{GeSe}_2$ , les tétraèdres peuvent être connectés soit par les sommets soit par les arêtes (figure III.4). Des mesures en spectroscopie Raman [10-11] sur des verres du système  $\text{Ge}_x\text{Se}_{(1-x)}$  ont montré la présence de vibrations caractéristiques de tétraèdres  $\text{GeSe}_{4/2}$  connectés par les arêtes dans le verre  $\text{GeSe}_2$ .



**Fig. III.4. Représentation de la structure du verre  $\text{GeSe}_2$**



**Fig. III.5. Représentation de la structure cristalline  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$**

Il est impossible d'obtenir  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  seul à l'état vitreux. La figure III.5 représente la structure cristalline du  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Il a été démontré par Tideswell et al. que les cristaux  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  présentent un isomorphisme [12]. Les atomes d'antimoine peuvent avoir de 3 ( $M_1$ ) à 5 atomes de sélénium en proches voisins ( $M_2$ ). Les longueurs de liaisons Sb-Se varient de 2,576 à 2,777 Å. Les angles Se-Sb-Se varient de 86,6° à 96° et les angles Sb-Se-Sb de 91,0° à 98,9°. La structure consiste en des chaînes parallèles selon l'axe c. Les liaisons les plus fortes sont dans les chaînes ; cependant les interactions entre chaînes demeurent fortes. Il existe dans

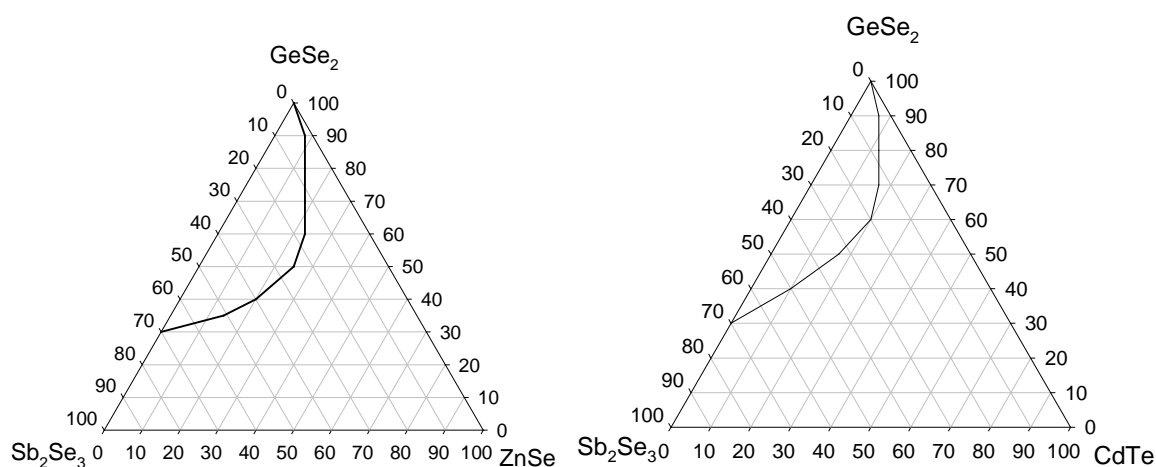
la littérature quelques diagrammes pseudo-ternaires tels que  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-ZnSe}$  ou  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-CdTe}$ .

## 2.2 Ternaire $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-ZnSe/CdTe}$

Les diagrammes vitreux du système  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-ZnSe/CdTe}$  ont été déterminés par Vassilev et al. [13-15], de la façon suivante : 7g de verre dans un tube de diamètre 10 mm sont trempés dans de l'eau glacée après un traitement thermique de 12 heures à 760 °C. Nous avons souhaité étudier l'influence des conditions de synthèse et de trempe sur l'évolution de la région vitreuse et des propriétés thermomécaniques des verres obtenus.

Nous avons choisi d'incorporer ce type de matériau au diagramme binaire  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ , car ces matériaux possèdent des indices de réfraction similaires à celui du verre. En effet, les verres du binaire  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$  possèdent des indices de 2,6, tandis que celui du  $\text{ZnSe}$  est de 2,4 et 2,7 pour le  $\text{CdTe}$  à 1 $\mu\text{m}$ . Nous avons vu précédemment que la diffusion diminue lorsque les cristallites ont un indice de réfraction proche de celui du verre.

Le pourcentage de  $\text{ZnSe}$  dissous change considérablement en fonction de la trempe effectuée. Dans notre cas, il n'excède pas 12% contre 25% dans le cas présenté par Vassilev (figure III.6). Le zinc pourrait jouer le rôle de nucléant mais l'impossibilité d'en insérer de fortes proportions, nous laisse supposer que le taux de cristallisation sera faiblement augmenté par rapport aux verres de base  $\text{Ge-Sb-Se}$ .



**Fig. III.6. Domaines vitreux déterminés par Vassilev et al.**

Vassilev et al. ont déterminé les régions vitreuses par diffraction RX des systèmes  $\text{GeSe}_2$  ( $\text{As}_2\text{Se}_3$ )- $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ - $\text{CdTe}$ . Des verres ont été obtenus dans une région riche en  $\text{GeSe}_2$ , pour des pourcentages de ce dernier variant de 2 à 70% sur la ligne  $\text{GeSe}_2$ - $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Une proportion supérieure à 19% molaire de  $\text{CdTe}$  a été dissoute dans le système binaire  $\text{GeSe}_2$ - $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (figure III.6). Notre procédé de synthèse a conduit à l'incorporation de 14% molaire de  $\text{CdTe}$ .

Les principales caractéristiques physiques et chimiques de ces verres telles que la masse volumique, microdureté, les températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion, ont par la suite été étudiées. Les auteurs ont ainsi remarqué que la masse volumique des verres augmente avec ajout de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  et la dureté avec ajout de  $\text{GeSe}_2$ . En outre, l'addition de chalcogènes du groupe V (As, Sb) augmente considérablement la taille de la région vitreuse. Les caractéristiques thermiques des verres synthétisés dans ces deux systèmes ont été étudiées. Ces verres possèdent généralement des  $\Delta T$  inférieurs à  $100^\circ\text{C}$  et par conséquent de faibles résistances à la dévitrification [13-15].



### 3 Recherche de nouvelles compositions vitreuses

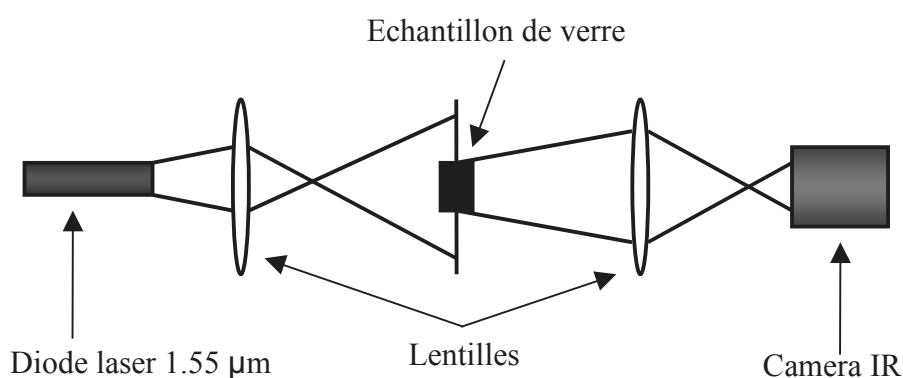
#### 3.1 Synthèse des verres de chalcogénures

La synthèse en tube scellé est une méthode classique pour la préparation de verres de chalcogénures ; elle a été présentée au cours du chapitre II.

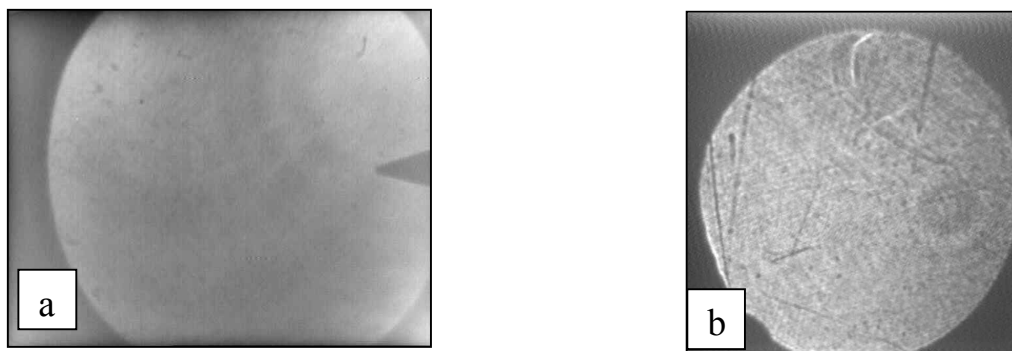
##### 3.1.1 Contrôle de l'homogénéité

Contrairement aux verres de sulfures, un système optique, comprenant une diode émettant à  $1,55\ \mu\text{m}$  et une caméra proche infrarouge, a été utilisé afin de contrôler l'homogénéité des verres et la présence ou non de phases cristallisées (figure III.7). Les verres étudiés dans le système Ge-Sb-Se ont un début de transmission proche de  $800\ \text{nm}$  et sont totalement opaques dans le visible [16]. Ce dispositif permet de contrôler l'homogénéité d'échantillons massifs de verre sous forme de lamelles ou dans des tubes scellés de faible diamètre. Nous pouvons y observer les inclusions, bulles, fissures ou la présence de 'sirop' (figure III.8).

Ce montage nous a permis d'améliorer l'homogénéité des verres en optimisant la procédure de préparation. Ce dispositif offre la possibilité d'observer la présence de bulles, dues au rétreint ou aux gaz piégés, avant même de sortir le barreau du tube scellé ; il permet également de déterminer rapidement si le matériau obtenu est vitreux.



**Fig. III.7. Montage optique permettant de contrôler l'homogénéité des verres**



**Fig. III.8. Contrôle de l'homogénéité des verres à 1,55  $\mu\text{m}$  : verre homogène (a), verre non homogène présentant des sirops (b).**

### 3.1.2 Purification

Le germanium, le sélénium et l'antimoine sont d'une pureté 5N mais peuvent présenter une oxydation de surface. Dans le but d'éliminer la couche superficielle d'oxyde  $\text{SeO}_2$ , une simple purification du sélénium a été effectuée en chauffant le tube contenant tous les éléments à  $240^\circ\text{C}$  sous vide. La purification est rendue possible car le  $\text{SeO}_2$  possède une tension de vapeur supérieure à celle de l'élément pur (tableau III.2). Pour déterminer les diagrammes vitreux, les autres éléments de départ n'ont pas été purifiés.

**Tableau III.2. Pression de vapeur des éléments Se, Sb et de leurs oxydes à différentes températures [17]**

Pression de vapeur (en mm Hg)				
Température ( $^\circ\text{C}$ )	Se	$\text{SeO}_2$	Sb	$\text{Sb}_2\text{O}_3$
200	0.004	1,89	—	—
250	—	—	—	—
275	0,096	74	—	—
300	0,24	200,07	—	—
600	—	—	0,06	1,94
630	—	—	0,16	4,50

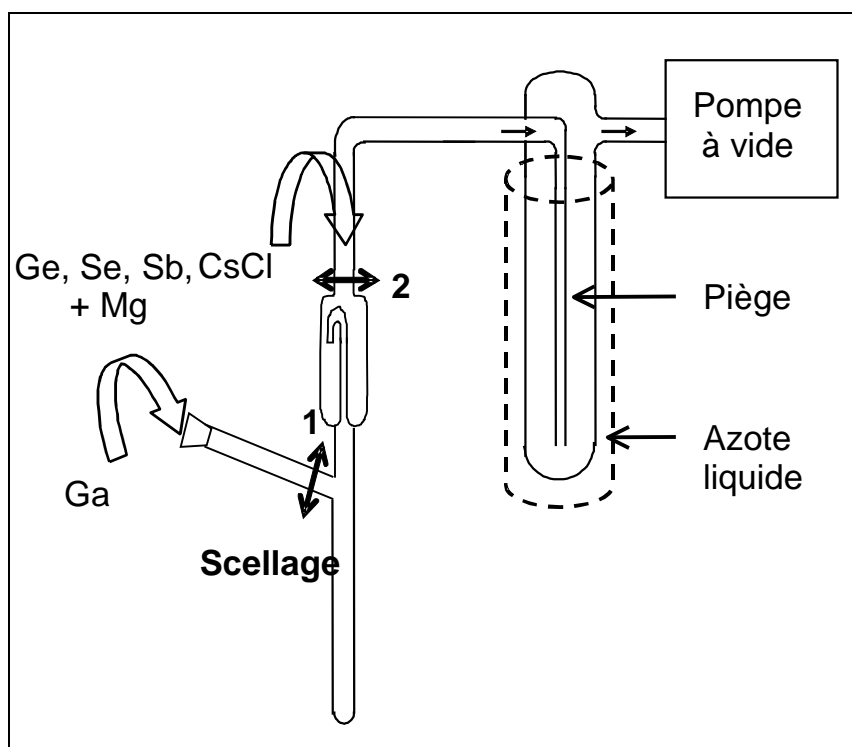
La purification par la distillation permet l'élimination des bandes d'absorption dues à la présence de liaisons OH-, H<sub>2</sub>O, Ge-O, etc. Cette étape est indispensable à l'obtention de bonnes propriétés optiques du verre. De plus, il est connu que la nucléation dans la matrice vitreuse est facilitée en présence d'impuretés et peut conduire à une cristallisation hétérogène.

Une simple purification du sélénium par chauffage durant 2 heures à 240°C ou des halogénures d'alcalins durant 2 heures à 650°C n'est pas suffisante pour diminuer la présence d'impuretés (carbone et oxygène). Les bandes d'absorption restantes proviennent donc des oxydes de surface du germanium, de l'antimoine ou du gallium, des métaux incorporés et, majoritairement, de l'eau moléculaire provenant de l'addition d'un halogénure d'alcalin, qui est généralement hygroscopique.

### **3.1.3 Distillation**

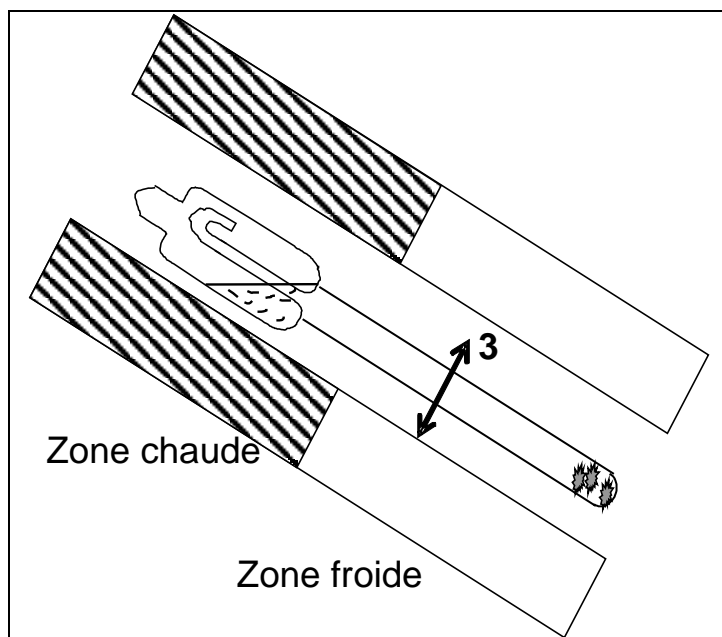
L'étape de distillation des éléments a été nécessaire pour obtenir des verres ne présentant aucune bande d'absorption. Les chalcogènes, et surtout les halogènes, sont connus pour avoir des pressions de vapeur élevées.

La technique actuelle permettant d'obtenir des verres de grande qualité optique est fondée sur la réalisation d'une distillation des éléments de départ sous vide statique. Une étude précédente avait permis de déterminer qu'un dopage de 1000 ppm de Mg dans un verre ayant pour composés principaux Ge, Se, Sb, permettait d'éliminer les bandes d'absorption dues à la présence d'oxygène [18]. En effet, le Mg, métal réducteur, forme de fortes liaisons avec l'oxygène menant à la magnésie MgO [19]. Cet oxyde réfractaire dont la température de vaporisation s'élève à 3600°C ne peut être distillé. L'addition de 1000 ppm de Mg s'est avérée dans notre cas trop importante; MgSe se forme au cours de la synthèse, provoquant un faible déficit de sélénium et une légère déstabilisation du verre. Une addition de 200 à 500 ppm de magnésium s'est avérée plus appropriée. Le verre est alors synthétisé, broyé grossièrement puis placé dans un montage sous vide (figure III.9).



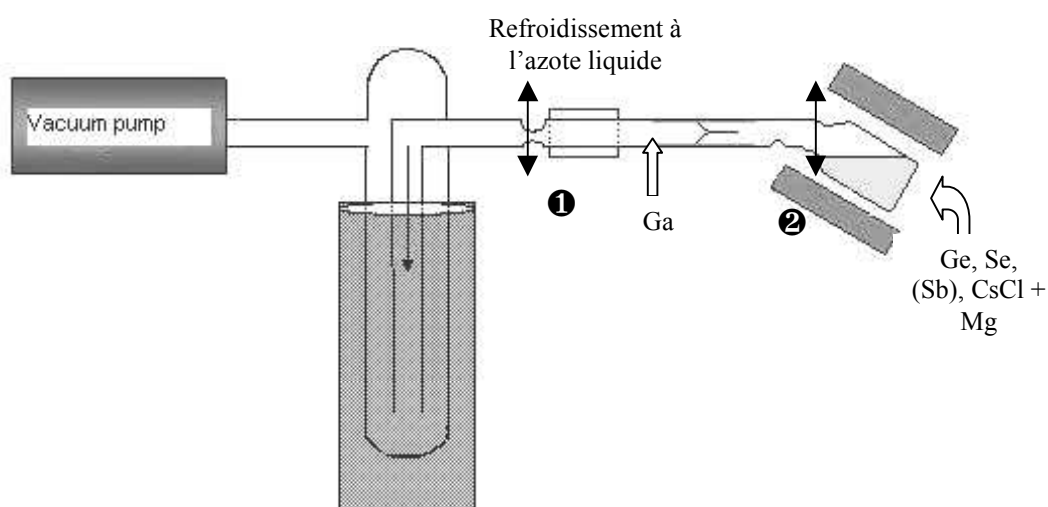
**Fig. III.9. Schéma du montage réactionnel utilisé pour la synthèse de verre purifié**

Dans le cas de verre contenant du gallium, cet élément est directement positionné dans la partie inférieure du tube. En effet, les faibles tensions de vapeur du gallium ne peuvent permettre sa distillation. Après avoir atteint un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar, le montage est scellé au-dessus du filtre (2) puis placé dans un four tubulaire de distillation à deux zones (figure III.10). Le filtre contenant le verre est positionné dans une zone de chauffe et, à haute température, les éléments se condensent dans le tube en silice maintenu hors du four. Cependant, une distillation standard des verres de chalcogénures réalisée au laboratoire par l'intermédiaire d'une filtre chauffé sous vide statique jusqu'à  $1070^{\circ}\text{C}$  n'a pas permis d'obtenir un composé final stœchiométrique. Un résidu final contenant principalement Cs et Sb est maintenu dans le filtre.



**Fig. III.10. Distillation sous vide statique**

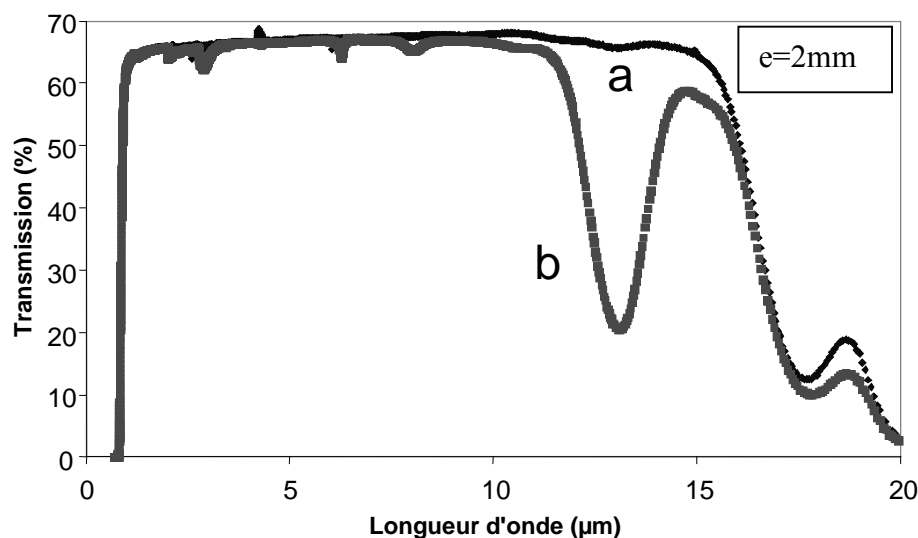
Un système complexe de distillation sous vide dynamique des verres a donc été élaboré afin d'obtenir une excellente purification tout en gardant les proportions stœchiométriques souhaitées (figure III.11). Le montage comprend un système de refroidissement à l'azote liquide pour permettre la condensation des halogènes et du sélénium, éléments les plus volatils dans le tube réactif. Afin d'éviter le passage du verre sous forme liquide dans la zone de condensation, la partie contenant les éléments a été abaissée et une encoche réalisée. Un premier verre contenant 500 ppm de magnésium est synthétisé, il est distillé en le chauffant sous vide dynamique de  $10^{-5}$  mbar avec une vitesse de montée en température de  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $850^{\circ}\text{C}$ .



**Fig. III.11. Système de distillation des verres de chalco-halogénures.**

Le tube est alors scellé en amont du rétrain (2) et au-dessus du système de refroidissement (1). Celui-ci subit par la suite un traitement thermique décrit précédemment (chapitre II). Les diffractions RX et des analyses EDS indiquent que le résidu de distillation contient du MgO (gris) et du MgSe (jaune) en faible proportion. Une addition de 500 ppm de Mg permet l'élimination des bandes liées à la présence d'oxydes et un maintien de la stœchiométrie initiale.

La figure III.12 présente la différence de transmission infrarouge entre un verre non purifié et un verre distillé. La bande d'absorption principale Ge-O située à une longueur d'onde de 12,8  $\mu\text{m}$  est éliminée, au même titre que les bandes d'absorption H<sub>2</sub>O (2,8 et 6,3  $\mu\text{m}$ ) et Se-H (7,8  $\mu\text{m}$ ).



**Fig. III.12. Optimisation de la transmission infrarouge par distillation du verre,**  
*a) verre purifié, b) verre non purifié*

La principale difficulté, lors de processus de purification sous vide dynamique, est de maintenir l'intégralité des éléments les plus volatils tels que les halogènes en amont du système de refroidissement à l'azote liquide. Comme le montrent les analyses réalisées par EDS (tableau III.3), les proportions d'halogénures d'alcalins varient peu suite à une distillation réalisée sous vide dynamique.

**Tableau III.3. Analyse quantitative des éléments avant et après distillation de verre  $70\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsI}$  (a) et  $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{RbI}$  (b).**

	(a) - CsI		(b) - RbI	
	Avant distillation (théorique) %at.	Après distillation %at.	Avant distillation (théorique) %at.	Après distillation %at.
Ge	21,12	21,51	17,14	18,37
Se	60,60	59,17	60	57,98
Sb	12,12	12,96	17,14	18,45
I	3,03	3,30	2,85	2,95
Cs / Rb	3,03	3,06	2,85	2,25

Il est important de souligner que ce type de manipulation est délicat car les halogènes sont susceptibles de corroder les pales des pompes à vide si la manipulation n'est pas maîtrisée.

De nombreuses études sont actuellement en cours afin d'améliorer la purification des halogénures d'alcalins et le maintien de la stœchiométrie en diminuant le nombre d'étapes transitoires.

## 3.2 Synthèse de verres de chalcogénures en système ouvert

### 3.2.1 Introduction

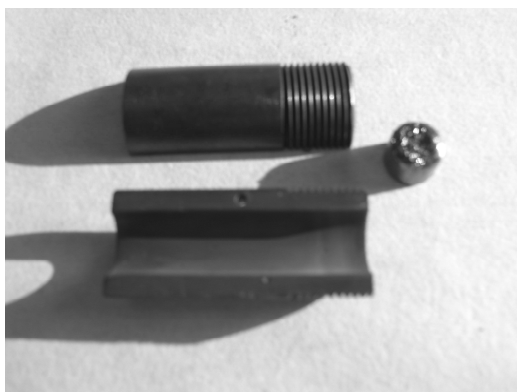
Les matières premières utilisées pour réaliser des verres de chalcogénures sont moins coûteuses que des monocristaux de germanium ou des polycristaux de ZnSe. Cependant, les montages complexes de silice à usage unique augmente considérablement le coût de production des lentilles. Afin de remédier à ce problème, nous avons étudié la possibilité de diminuer les coûts des verres transmettant dans la troisième fenêtre atmosphérique en préparant des verres de chalcogénures sans tube scellé.

Les fortes tensions de vapeur des éléments chalcogènes et la nécessité d'éviter la présence d'oxygène et d'impuretés au sein des verres de chalcogénures rendent la synthèse de ce type de verre impossible à l'air ambiant. Nous avons souhaité étudier le comportement de ces matériaux lorsqu'ils sont synthétisés en boîte à gants, dans une atmosphère d'argon à faible teneur en eau (15 ppm).

### 3.2.2 Mode opératoire

La boîte sèche est placée sous atmosphère neutre d'argon, elle comprend deux fours nécessaires à la préchauffe du moule et à la chauffe du verre. Le système de synthèse est un système classique de synthèse de verres à base d'oxydes. Il est constitué d'un moule en laiton et d'un contenant en silice conçu de manière à faciliter la coulée. Une étude précédente a été effectuée par Bornstein et al. sur la réalisation de fibres de chalcogénures en boîte à gants, montrant la possibilité de fibrer sans augmentation des bandes d'absorption O-H ou H<sub>2</sub>O [20]. Un brevet sur ces méthodes de synthèse a récemment été déposé par Syllaios et al. Cependant, aucun résultat significatif n'a été montré par la suite[21].

Nous avons dans un premier temps basé notre étude de synthèse sur des verres stables face à la cristallisation et avons opté pour la synthèse de verre 2S2G, dont la composition initiale est Ga<sub>5</sub>Ge<sub>25</sub>Sb<sub>10</sub>Se<sub>60</sub>. Avant de synthétiser le verre à partir de chaque élément, nous refondons un verre 2S2G dans le but de déterminer les paramètres thermiques optimum de trempe. Ce verre est refondu à 650°C durant 20 minutes, sans que des dégagements gazeux importants se produisent. Un moule en laiton préalablement chauffé à T<sub>g</sub> est placé sur une brique réfractaire pour éviter les pertes thermiques au contact de l'enceinte métallique de la boîte à gants. Le bain fondu est rapidement coulé dans le moule de forme cylindrique chauffé à T<sub>g</sub> (figure III.13).



*Fig. III.13. Photo du moule cylindrique et du verre coulé*

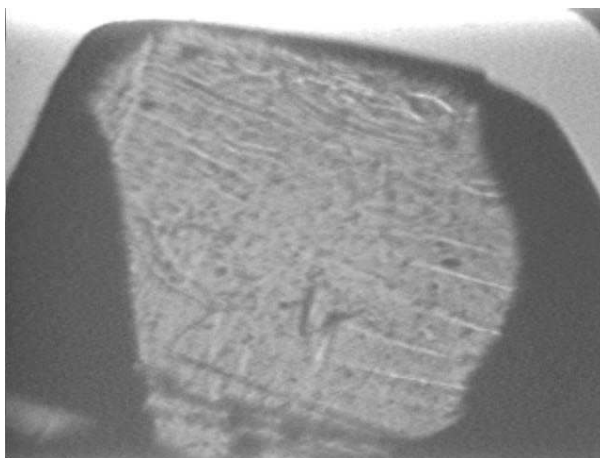
Nous nous sommes principalement intéressés à l'évolution de la transmission, de l'homogénéité et des propriétés thermomécaniques des verres après coulée. La température du moule est un facteur déterminant d'une synthèse réussie sous atmosphère contrôlée. En effet,



une température nettement inférieure à la  $T_g$  provoque des contraintes thermiques au cœur du verre et par conséquent son éclatement ; une température trop élevée induit la formation de bulles internes au verre ou la cristallisation de micro-particules.

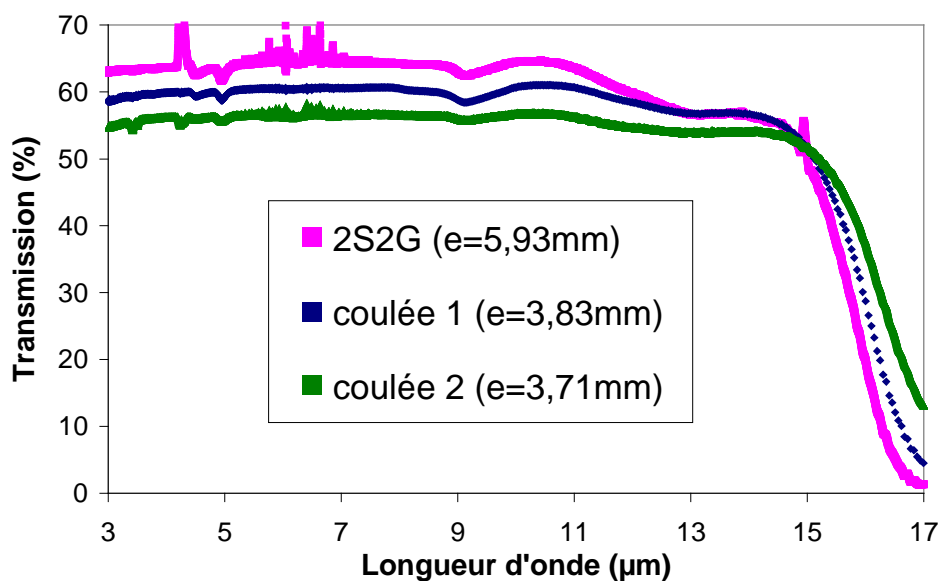
### 3.2.3 Transmission optique

Il demeure difficile de contrôler l'homogénéité du verre sans système d'homogénéisation du bain fondu (figure III.14). En outre, il est nécessaire de maîtriser la viscosité du mélange lors de la trempe pour éviter des flux successifs du mélange et par conséquent une inhomogénéité croissante. Les expérimentations ont montré qu'une préchauffe inférieure de  $40^\circ\text{C}$  à  $T_g$  permet l'obtention de verres sans bulles ni cassures.



**Fig. III.14. Contrôle de l'homogénéité d'un verre 2S2G synthétisé en boîte à gants**

Nous remarquons sur la figure III.15 que les refontes et coulées successives provoquent une diminution progressive du pourcentage de transmission. Ce phénomène s'explique par une diffusion croissante due à l'augmentation d'impuretés, au fur et à mesure du nombre de trempe et de refonte du verre. Cependant, l'objectif principal de cette étude est l'absence de bandes d'absorption dues à la vibration de liaisons comportant de l'oxygène après synthèse.



**Fig. III.15. Transmission de verres 2S2G synthétisés puis coulés en boîte sèche**

Les hautes températures de fusion d'éléments tels que le germanium ou l'antimoine, combinées aux fortes tensions de vapeur des halogénures d'alcalins et du sélénium, rendent difficile la synthèse de verres de chalco-halogénures en boîte à gants à partir d'éléments isolés.

Nous avons souhaité réaliser une solution solide stable à base de germanium et de sélénium en broyant finement les éléments (poudre de l'ordre de  $1\mu\text{m}$ ) en les chauffant à  $240^\circ\text{C}$ , soit à la limite de la température de fusion du Se. Le but principal de la manipulation consiste à obtenir un composé vitreux par réaction solide-solide de la forme  $\text{GeSe}_4$ . Le verre  $\text{GeSe}_4$  possède une  $T_g$  proche de  $150^\circ\text{C}$  et aucun point de fusion car il ne cristallise pas. Cependant, quelques vapeurs de sélénium provenant des chaînes de  $\text{Se}_2$  intermédiaires aux tétraèdres  $\text{GeSe}_2$  peuvent apparaître pour des températures supérieures à  $350^\circ\text{C}$ . La synthèse de ce composé permettrait d'incorporer par la suite l'antimoine à des températures supérieures en évitant tout départ de Se gazeux. Il est connu que la température de fusion d'un élément est diminuée lorsque celui-ci est intégré dans un bain fondu. L'ajout de gallium, liquide au delà de  $30^\circ\text{C}$ , permettrait d'abaisser le point de fusion de l'antimoine. Les deux éléments cités précédemment ne peuvent être incorporés au cours d'une réaction solide-solide car la génération de cristaux de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ou  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , à haute température de fusion, rend la fusion du mélange difficile. Les tentatives ont à ce jour toutes échoué car seule une faible proportion de germanium a réagi avec le sélénium à  $240^\circ\text{C}$ .

### **3.2.4 Analyse chimique par EDS**

L'homogénéité de la stœchiométrie du verre a été étudiée par analyse chimique EDS (Energy Diffusion Spectroscopy) en différentes hauteurs de l'échantillon. Malgré les flux successifs de coulée, nous avons constaté que la stœchiométrie du verre est respectée au fur et à mesure de la coulée. Cependant une faible perte de sélénium est observable après plusieurs refontes de verre.

## 4 Système ternaire $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-halogénures d'alcalins ou de métaux}$

Lors des études décrites au chapitre précédent, nous avons conclu qu'il est difficile d'obtenir des vitrocéramiques à partir d'un verre de chalcogénures hautement covalents. L'incorporation de composés ioniques est nécessaire pour pouvoir contrôler la nucléation et la croissance cristalline.

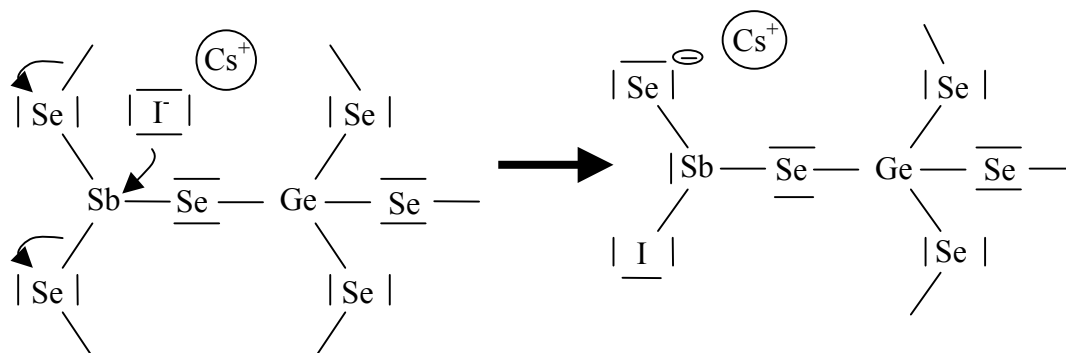
### 4.1 Propriétés des halogénures d'alcalins

Les caractéristiques des halogénures d'alcalins que nous avons principalement utilisés au cours de ces travaux sont listées dans le tableau III.4 :

**Tableau III.4. Principales caractéristiques des halogénures d'alcalins CsI, RbI, KI**

	M (g/mol)	Masse volumique	Trans-mission	Indice de réfraction n	T fusion	Conductivité thermique [W/(m.K)]	Coefficient de dilatation ( $\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ )	Bandgap (eV)	Module d'Young (GPa)
CsI	259,83	4,51	0,24 à 70 $\mu\text{m}$	1,95	894 K	1,1 à 298K 0,95 à 298K	39,1 à 75K 48,3 à 293K 74,71 à 850K	6,2	5,3
RbI	212,374	3,55	0,25 à 50 $\mu\text{m}$	1,63	920 K	9,9 à 84K	39 à 293K	5,8	----
KI	166,02	3,13	0,38 à 42 $\mu\text{m}$	1,64	996 K	2,1 à 298K	40,2 à 298 K	6,2	31,5

Les alcalins sont généralement utilisés en tant que modificateurs de réseaux dans les silicates. Le phénomène de dépolymérisation induit par la création de liaisons non pontantes provoque une diminution de la température de fusion du mélange. Nous supposons que, dans le cas de verres de chalcogénures, les halogènes se greffent sur le squelette vitreux créant la rupture de liaisons Ge-Se, Sb-Se ou Se-Se. Les alcalins ont un rôle de contre cation permettant de maintenir une structure électriquement neutre. Les liaisons ioniques entre les alcalins et le réseau apériodique sont assurées par des atomes de Se portant une charge négative. Nous avons représenté schématiquement le processus d'incorporation de l'iode dans le réseau apériodique par incorporation de CsI sur la figure III.16. Cependant, ces éléments étant fortement hygroscopiques, ils nécessitent une manipulation dans des boîtes à gants à faible teneur en eau.

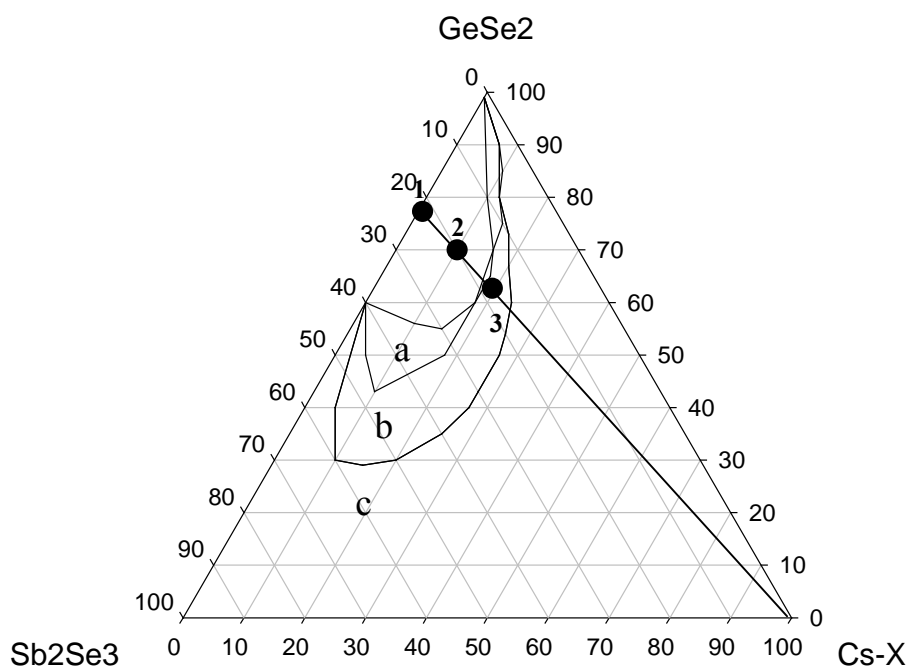


**Fig. III.16. Rôle des halogénures d'alcalins dans la structure vitreuse**

## 4.2 Ternaire $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-MX}$

### 4.2.1 $\text{MX} = \text{CsX}$

Les domaines vitreux des systèmes  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-CsX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ont été déterminés en utilisant la méthode de synthèse avec des tubes de silice scellés sous vide par trempe dans l'eau (figure III.17). L'introduction d'anion de gros diamètre mène à des domaines vitreux plus étendus.



**Fig. III.17. Diagramme ternaire  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-CsX}$  avec  $\text{X}=\text{Cl}$  (a),  $\text{Br}$  (b),  $\text{I}$  (c)**

La substitution du soufre par le sélénium provoque une forte diminution de la région vitreuse. De manière identique aux verres synthétisés dans le système  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-CsX}$ ,

nous supposons que les ions halogènes ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ) sont liés au Ge ou Sb pour former des atomes non-pontants. Certains séléniums sous forme  $Se^-$  interagissent directement par des liaisons ioniques avec l'alcalin  $Cs^+$ . Cette théorie structurale de la formation du réseau apériodique pourra être appliquée de façon similaire aux systèmes comprenant des halogénures d'alcalins ou de métaux. Nous avons constaté que l'addition progressive d'un halogénure d'alcalin conduit à une diminution de la température de transition vitreuse liée à la dépolymérisation du verre par formation progressive d'atomes non-pontants. De plus, une diminution de la stabilité thermique est observable pour une dissolution d'halogénures d'alcalins supérieure ou égale à 10%, par apparition d'un pic de cristallisation. Les températures caractéristiques des verres 1, 2, 3 (figure III.17), avec incorporation de CsI sont présentées dans le tableau III.5 :

**Tableau III.5. Températures caractéristiques des verres  $xGeSe_2-ySb_2Se_3-zCsI$**

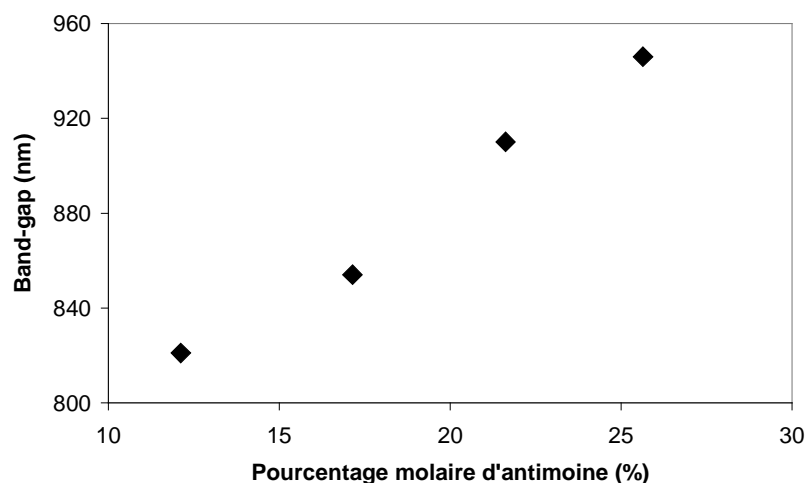
Verre	$GeSe_2$	$Sb_2Se_3$	CsI	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)
1	76	24	0	293	---
2	68	22	10	264	---
3	61	19	20	250	372

Nous avons également comparé l'influence de l'ionicté des composés sur la stabilité thermique des verres. Nous constatons que celle-ci diminue par incorporation d'éléments à forte ionicté (tableau III.6).

**Tableau III.6. Températures caractéristiques des verres  $60GeSe_2-30Sb_2Se_3-10CsX$**

Composé	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)
CsI	254	---
CsBr	251	---
CsCl	259	386

Les compositions contenant un taux de germanium maximal possèdent des températures de transition élevées en raison de l'augmentation du nombre de coordinations ( $N_c=4$  pour le Ge,  $N_c=3$  pour le Sb,  $N_c=2$  pour le Se et  $N_c=1$  pour l'iode). Le début de transmission est repoussé de façon quasi-linéaire vers les grandes longueurs d'onde en fonction du pourcentage molaire d'antimoine incorporé (figure III.18).



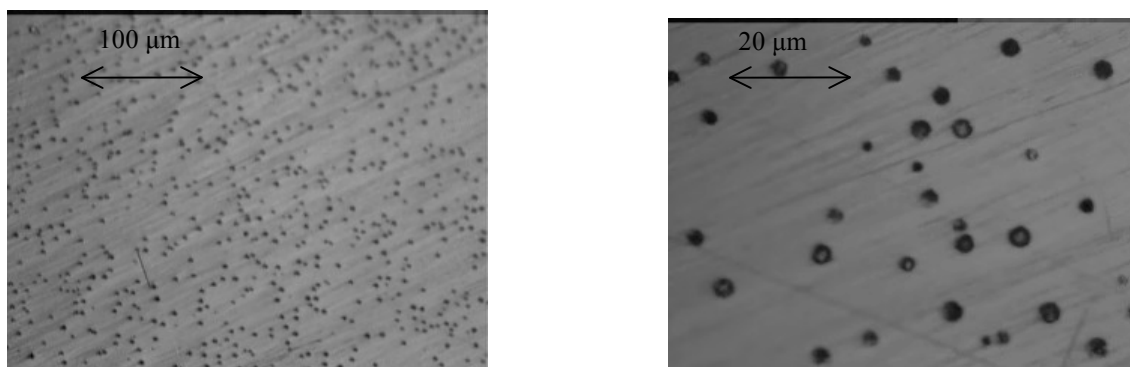
**Fig. III.18. Influence du pourcentage molaire en Sb sur le début de transmission (nm)**

Nous avons déterminé l'indice de réfraction linéaire par la relation II.6 utilisée dans le chapitre II. Les verres réalisés à partir du diagramme vitreux  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-CsX}$  présentent des pourcentages de transmission maximum variant de 62 à 68% en fonction de la teneur en antimoine et en éléments incorporés. L'indice estimé des verres est donc compris entre 2,54 et 2,87.

#### 4.2.2 $\text{MX} = (\text{Na/K})\text{X}$

L'incorporation d'halogénures d'alcalins plus petits de type NaX ou KX dans le but de réaliser des échanges ioniques a également été étudiée. La diffusion de cations à gros rayons tels que  $\text{Rb}^+$  ou  $\text{Cs}^+$ , d'un bain fondu vers l'intérieur d'un verre, permettrait de créer une compression à la surface et augmenterait par conséquent la dureté surfacique du verre.

Les expériences ont montré qu'il est impossible de synthétiser des verres avec une concentration en KX supérieure à 3%. L'insertion de 5% de NaI dans la matrice Ge-Sb-Se provoque également la création de vitrocéramiques. Pour les échantillons contenant 10% de NaI, la diffusion MIE créée par de gros cristaux (2 à 5  $\mu\text{m}$ ) présents au sein de la matrice vitreuse, rend le verre complètement opaque. Ces cristaux sont parfaitement visibles même au microscope optique (figure III.19).

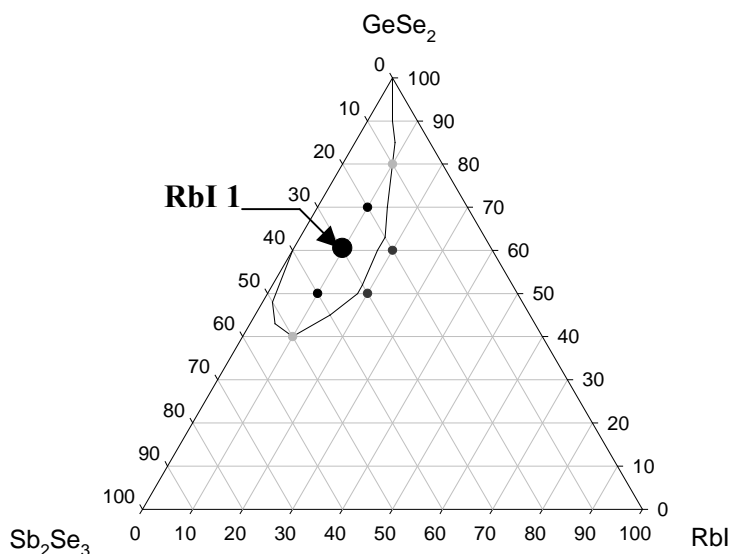


**Fig. III.19. Observation au microscope optique de microcristaux pour la composition  $70\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{NaI}$**

La nature des cristaux a été déterminée par diffraction de rayons X. La position des pics les plus intenses émergeant du halo vitreux indique la présence majoritaire de cristaux de NaI. Les essais de céramisation montrent qu'il est impossible de contrôler la nucléation et la croissance cristalline dans ces verres.

#### 4.2.3 MX = RbI

Les cristaux de RbI sont connus pour avoir des valeurs de  $dn/dT$  (variation de l'indice de réfraction en fonction de la température) négatives proches de  $-4,6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . La cristallisation d'un tel composé devrait permettre la diminution du  $dn/dT$  du verre de base qui est environ de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Nous avons dissous jusqu'à 17% de RbI dans le système binaire  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$  ; un domaine vitreux relativement important existe dans le système ternaire (figure III.20).



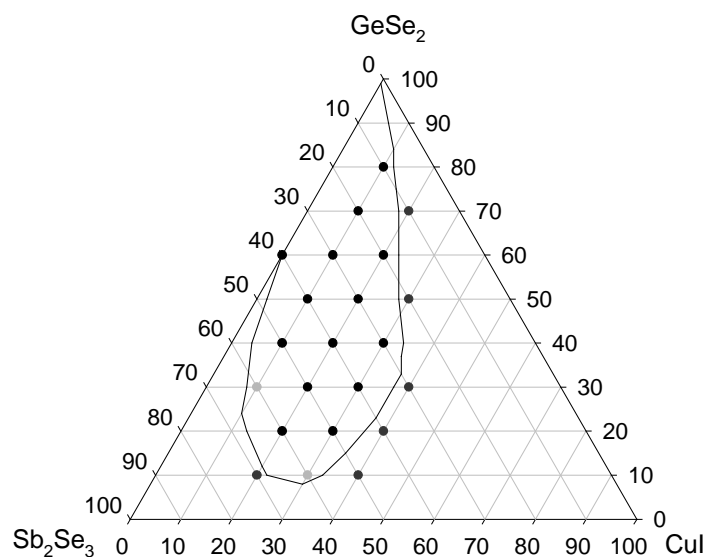
**Fig. III.20. Diagramme ternaire  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-RbI}$**



Ces verres possèdent une stabilité thermique moindre que celle des verres à base de CsI. Le verre 60GeSe<sub>2</sub>-30Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-10RbI (nommé RbI1) possède une T<sub>g</sub> de 260°C et une T<sub>x</sub> de 398°C, donnant une différence de plus de 130°C, ce qui minimise les risques de cristallisation lors de la mise en forme (par moulage ou par fibrage, par exemple).

#### 4.2.4 MX = CuI

Les verres de chalcogénures contenant de l'iodure de cuivre ont été étudiés par différentes équipes [8-9,22-24]. Il en ressort que l'apport de cuivre sous forme de CuI permet l'obtention d'un large domaine vitreux. Nous avons confirmé le résultat en introduisant jusqu'à 38% molaire de CuI dans le diagramme binaire GeSe<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (figure III.21). Une des motivations d'introduire du Cu<sup>+</sup> dans le verre réside dans la possibilité d'obtenir un matériau photosensible et que des particules métalliques puissent se précipiter avec une illumination laser par exemple.



**Fig. III.21. Diagramme ternaire GeSe<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-CuI**

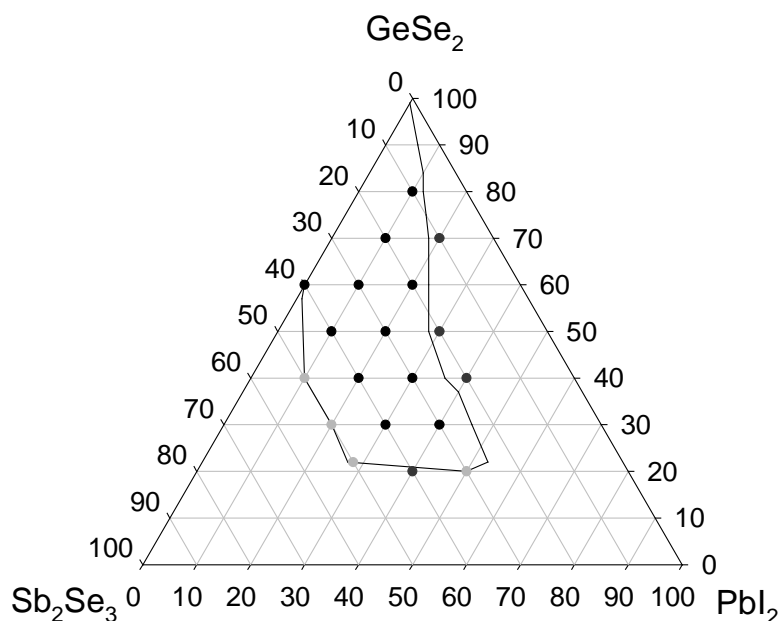
Les analyses thermiques montrent que ces verres possèdent une faible résistance à la cristallisation lorsque le taux de CuI augmente, avec souvent un  $\Delta T = T_x - T_g$  inférieur à 100°C (tableau III.7). Cependant, le cuivre étant peu stable sous sa forme Cu<sup>+</sup>, il est difficile de savoir quel est le degré d'oxydation de cet élément dans le verre. Nous constatons que la température de transition vitreuse diminue lorsque la teneur en CuI augmente. Il est fort probable que le cuivre ne s'insère pas dans le réseau vitreux et qu'il joue le rôle de compensateur de charge électrique de certains séléniums présents sous forme Se<sup>-</sup>.

**Tableau III.7. Températures caractéristiques des compositions  $x\text{GeSe}_2\text{-}y\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}z\text{CuI}$** 

Composition			T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>x</sub> (°C)	T <sub>x</sub> – T <sub>g</sub> (°C)
GeSe <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	CuI			
40	50	10	223	315	92
50	40	10	231	358	127
60	30	10	240	----	----
70	20	10	254	383	129
20	60	20	195	284	89
30	50	20	208	301	93
40	40	20	209	294	85
50	30	20	217	270	53
60	20	20	244	300	56
20	50	30	194	277	83
30	40	30	195	254	59

#### 4.2.5 MX = PbI<sub>2</sub>

L'intérêt de l'introduction du plomb sous forme de PbI<sub>2</sub> serait de faire cristalliser le composé PbSe aux intéressantes propriétés optiques. De nouvelles compositions vitreuses basées sur PbX<sub>2</sub> (X=Cl, Br ou I) ont été étudiées par Cheng et al. [25] ; il a été démontré que le PbI<sub>2</sub>, composé à caractère iono-covalent (Pb<sup>2+</sup>, 2I<sup>-</sup>) pouvait vitrifier seul dans des conditions de trempe drastique. La structure du verre est alors constituée de polyèdres (PbI<sub>6</sub>)<sup>-</sup> liés par les coins et/ou côtés afin de construire un réseau désordonné en trois dimensions. Ceci n'est pas réalisable pour le composé PbBr<sub>2</sub> du fait d'une ionicité plus forte entre les liaisons Pb-Br qu'entre les liaisons Pb-I.



**Fig. III.22. Diagramme ternaire  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-PbI}_2$**

Une forte proportion d'iodure de plomb, supérieure à 50%, a été ajoutée au pseudo-binaire  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$  (figure III.22). Avec une si forte proportion de  $\text{PbI}_2$  dissoute, on peut considérer que le plomb et l'iode jouent un rôle dans la structure du réseau vitreux [26]. Pareillement à la théorie structurale du verre  $62,5\text{GeSe}_2\text{-}12,5\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}25\text{CsCl}$  proposée dans le second chapitre, nous pouvons supposer que les ions  $\text{I}^-$  ajoutés en très forte proportion viennent casser des liaisons  $\text{Sb-Se}$  pour former des liaisons  $\text{Sb-I}$ . La neutralité est maintenue par le rôle de contre-cation du  $\text{Pb}^{2+}$  lors de la création de deux liaisons  $\text{Sb-Se}^-$ .

Au même titre que le  $\text{CuI}$ , l'incorporation progressive de  $\text{PbI}_2$  induit une diminution de la température de transition vitreuse par création progressive de liaisons non pontantes (tableau III.8).

**Tableau III.8. Températures caractéristiques des compositions  $x\text{GeSe}_2\text{-}y\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}z\text{PbI}_2$**

GeSe <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	PbI <sub>2</sub>	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>x</sub> (°C)	T <sub>x</sub> - T <sub>g</sub>
50	40	10	232	----	----
60	30	10	237	----	----
70	20	10	277	393	116
80	10	10	296	404	108
40	40	20	209	312	103
50	30	20	196	380	184
60	20	20	228	360	132

## 5 Systèmes ternaires $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ -matériaux réfractaires

Les matériaux réfractaires sont connus pour posséder des propriétés mécaniques et thermiques très intéressantes, tels que des duretés et ténacités élevées, un faible coefficient de dilatation, ce qui leur confère une forte résistance aux chocs thermiques.

**Tableau III.9. Propriétés mécaniques de matériaux réfractaires**

Propriétés	Silice		GASIR 2*	Alumine	GaP	BP	$\text{La}_2\text{S}_3$
	quartz	vitreuse	vitreux	corindon			
Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	1700	---	---	2100	1477	2527	2100
$\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,20	1,18	4,70	3,98	4,01	2,9	4,91
Indice de réfraction	1,46	1,46	2,6	1,76	3,02	3,1	---
$\alpha(10^{-6} \cdot \text{K}^{-1})$	0,54	0,75	16	8,1	5,3	3,0	11,5
Conductivité thermique ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	1,46	1,8	0,23	26-35	75,2	350	---
Module d'Young (GPa)	72-74	68	19	350-400	147	200	110
Dureté (GPa)	12	6	1,7	26	18	76	7

\* Les propriétés mécaniques du verre GASIR sont données pour comparaison

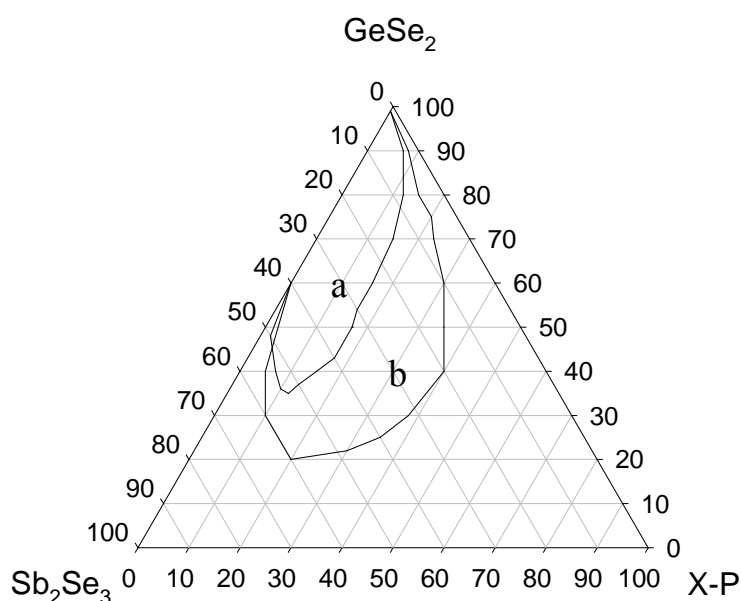
Nous avons tenté d'améliorer les propriétés mécaniques de verres IR en précipitant des matériaux réfractaires tels que  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , GaN, GaP, BN, BP qui possèdent des duretés très élevées, 1000 fois supérieures à celle d'un verre de chalcogénures, mais de faible conductivité thermique. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'incorporation de  $\text{La}_2\text{S}_3$  au système  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ , puis à l'incorporation de phosphore dans des verres de type 2S2G (Se, Sb, Ge, Ga) ou dans des matrices vitreuses où le gallium est remplacé par du bore.

### 5.1 Ternaire $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-La}_2\text{S}_3$

Les tentatives de synthèse de verre à base de  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-La}_2\text{S}_3$  en tubes de silice scellés ont été rapidement abandonnées. Les tubes de silice ont implosé lors de la montée en température dans des fours basculants.

En effet, le lanthane additionné corrode fortement la silice, la rendant très fragile. C'est pourquoi les quelques verres obtenus présentaient systématiquement des bandes d'absorption Si-O à 9  $\mu\text{m}$ . Ainsi, au même titre que les verres GaLaS, nous avons été dans l'obligation de synthétiser ces verres dans un creuset en carbone vitreux [27]. Les verres obtenus avec cette méthode contiennent beaucoup de microbulles. De plus, l'addition d'un élément relativement léger comme le soufre, provoque une diminution de la coupure multiphonon proche de 11,5  $\mu\text{m}$ . Ces verres ne peuvent donc convenir pour des applications en imagerie thermique fonctionnant dans la 3<sup>ème</sup> fenêtre atmosphérique (8-12  $\mu\text{m}$ ).

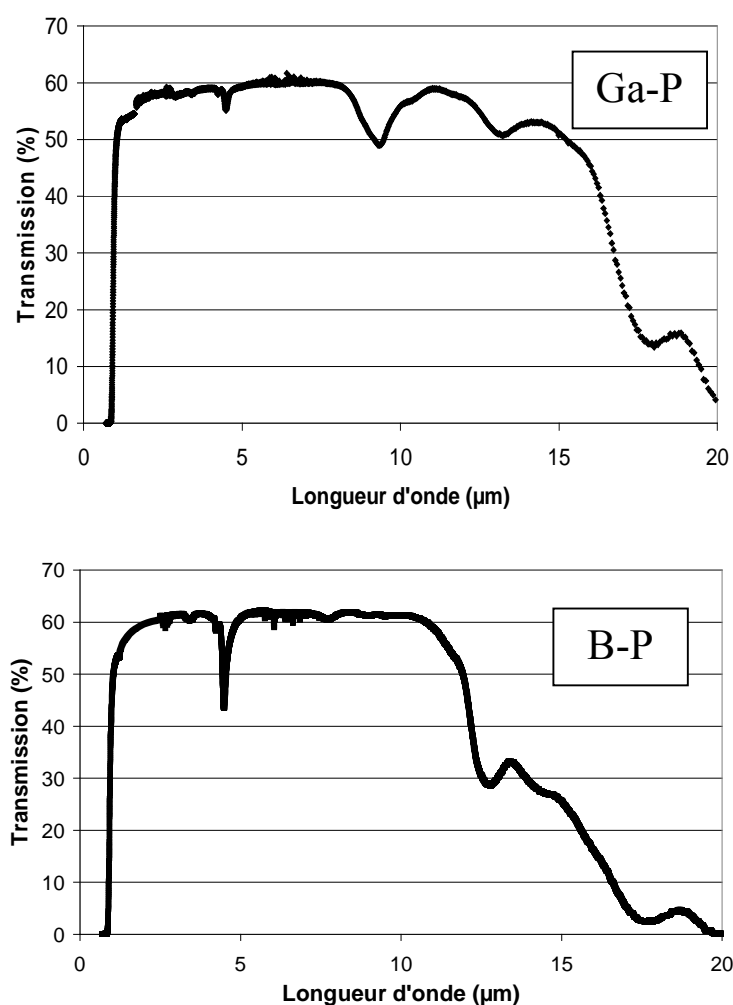
## 5.2 Ternaire $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-(B/Ga)P}$



**Fig. III.23. Diagramme ternaire  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-XP}$  avec  $\text{X=Ga}$  (a),  $\text{B}$  (b)**

Les matériaux BP et GaP ont été intégrés au binaire  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$  sous forme de monoéléments, Ga, B, P, afin d'améliorer la dureté du verre. Deux méthodes distinctes ont été imaginées afin d'obtenir du BP ou GaP avec une structure type diamant dans le verre. La première est basée sur l'hypothèse que la faible affinité du bore et du phosphore dans le bain fondu de Ge, Se, Sb permettrait la cristallisation de phase GaP ou BP lors de la trempe; le bain fondu aurait ici un simple rôle de solvant. La seconde possibilité, si l'intégration de ces éléments s'avère possible, serait d'adapter des traitements thermiques dans le but de cristalliser ces phases.

Jusqu'à 40% de BP et 15% de GaP ont pu être additionnés au binaire  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$  (figure III.23). Des verres homogènes et ne présentant aucun cristal ont été synthétisés. La limite du diagramme vitreux est obtenue lorsque le phosphore est introduit en excès dans la matrice vitreuse. Le phosphore présent dans le verre réagit de façon fortement exothermique au contact de l'air et provoque l'inflammation de ce dernier. Nous observons que les verres contenant du bore et du gallium ont des coupures multiphonons respectives d'environ 11,5  $\mu\text{m}$  et 16  $\mu\text{m}$  (figure III.24). Des applications en imagerie thermique ne peuvent être envisagées pour les verres contenant du BP.



**Fig. III.24. Transmission de verres ( $e=2\text{mm}$ ) à base de  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-XP}$  avec  
a)  $X=\text{Ga}$ , b)  $X=\text{B}$**

### 5.2.1 Hypothèse structurale

Pour de fortes proportions de phosphore, les verres synthétisés dans les deux systèmes présentent des microbulles dans le volume. Nous avons émis l'hypothèse de la création de

liaisons  $P_2Se_3$  ou  $P_2Se_5$  dans le bain fondu à partir d'un excès de phosphore. Ces composés, connus pour être volatils, sont piégés au cœur du verre lors de la trempe. Les fortes stabilités thermiques et mécaniques (coefficient de dilatation stable,  $K_c > 0,200$ ) des verres à base de BP laissent supposer que le bore s'intègre dans le squelette vitreux de manière similaire au gallium. Les propriétés mécaniques des verres synthétisés seront discutées plus en détail ultérieurement. Selon ces hypothèses, il sera difficile de cristalliser des phases réfractaires par traitement thermique sans dénaturer intégralement le réseau vitreux.

### **5.2.2 Spectroscopie RMN**

Afin de vérifier les hypothèses établies précédemment, nous avons recuit des échantillons de BP et GaP au-dessus de leur  $T_g$  pour observer l'évolution de la structure vitreuse. Le bore et le phosphore étant des noyaux sensibles en Résonance Magnétique Nucléaire, nous avons étudié l'environnement de ces deux atomes ainsi que celui du sélénium, par RMN dans les verres à forte teneur en BP et GaP. Aucune différence n'a été observée entre les spectres des verres de base et ceux des verres contenant des microcristallites. Nous pouvons supposer que la faible teneur en éléments cristallisés ( $< 5\%$ ) ne permet pas de discerner les modifications de l'environnement de ces trois atomes.

## 6 Nouveaux verres sans germanium $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-PbI}_2\text{-CuI}$

### 6.1 Système $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-MX}$

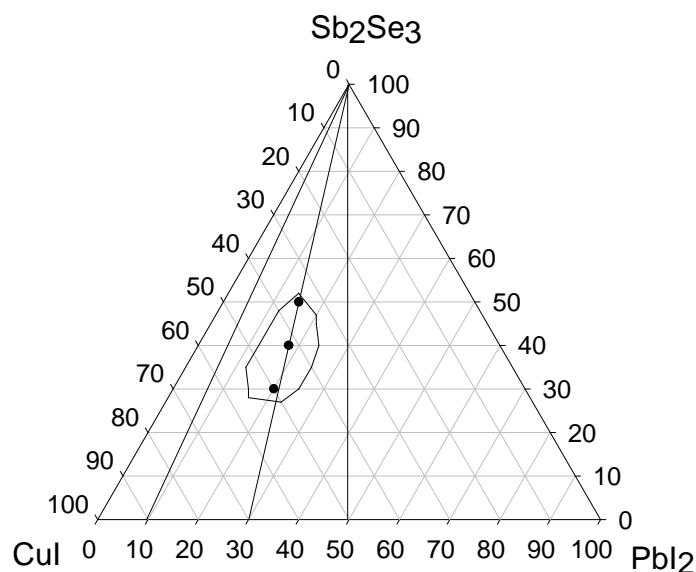
La formation de verres a été déterminée par Xiujian Zhao et al. [28] dans des systèmes  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-MX}_n$  ayant un rapport de champ de force entre cations et anions approprié. Certains alliages tels que CuI, HgBr<sub>2</sub>, HgI<sub>2</sub>, HgBr<sub>2</sub>,PbBr<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub>, ont permis d'obtenir du verre avec  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  tandis qu'aucun système vitreux n'a pu être établi avec les alliages métalliques suivants : CdBr<sub>2</sub>, AgI, AgBr, TiBr. Les verres synthétisés ont des T<sub>g</sub> comprises entre 110 et 180°C et sont transparents jusqu'à 22 µm, les T<sub>g</sub> les plus élevées étant obtenues par ajout de CuI. La probabilité de former du verre est maximale pour des ratios atomiques de (I+Se ou Br+Se)/Sb = 2,5-3. En outre, la T<sub>g</sub> tend à diminuer lorsque la proportion de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  diminue, ce qui est explicable par l'augmentation de Br ou de I non pontants. Le principal intérêt de ces verres est associé au fait qu'ils sont exempts de germanium, élément rare et cher.

### 6.2 Domaine vitreux $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-PbI}_2\text{-CuI}$

Au cours des diverses investigations de diagrammes vitreux, nous avons remarqué que l'incorporation de CuI et PbI<sub>2</sub> favorise la formation de verre, c'est pourquoi l'étude a été portée sur le diagramme ternaire  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuI-PbI}_2$ , sans addition de stabilisateur dans un premier temps.

Des premières études avaient été réalisées dans ce sens par Wasylak sur le système  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-BaCl}_2\text{-PbCl}$  [29] et par Bolotov sur le système  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-PbI}_2\text{-CuI}$  [30]. Nous avons étudié le diagramme ternaire  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-PbI}_2\text{-CuI}$  en synthétisant des matériaux ayant un ratio entre CuI/PbI<sub>2</sub> de 0,1, 0,3 et 0,5. Un petit domaine vitreux a été obtenu. Seul un ratio CuI/PbI<sub>2</sub> égal à 0,3 a permis d'obtenir des verres (figure III.25). Nous constatons que ces verres possèdent de faibles propriétés thermiques avec de basses températures de transition vitreuse (entre 120 et 160°C) et un  $\Delta T = T_x - T_g$  inférieur à 100°C (tableau III.10).





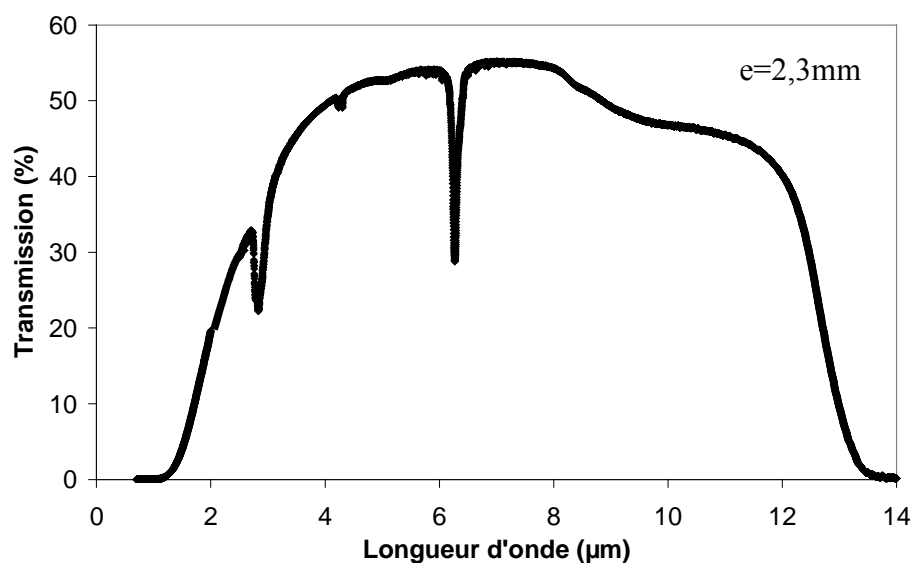
**Fig. III.25. Diagramme ternaire du système  $Sb_2Se_3$ - $CuI$ - $PbI_2$**

**Tableau III.10. Caractéristiques des verres à base de  $Sb_2Se_3$ - $CuI$ - $PbI_2$**

Composition			T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>x</sub> (°C)	T <sub>x</sub> – T <sub>g</sub> (°C)	densité
Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	CuI	PbI <sub>2</sub>				
30	50	20	128	188	60	5,77
40	42	18	148	206	58	5,67
50	36	14	162	224	62	5,61

### 6.3 Transmission optique

La courbe de transmission du verre 30Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-50CuI-20PbI<sub>2</sub> (figure III.26) présente des diffusions aux petites longueurs d'onde caractéristiques de la présence de nanocristaux. Ce verre a un début de transmission supérieur à 1 μm et est transparent jusqu'à 12 μm, avec une transmission maximale de 55%. Nous constatons une diminution de la transmission vers 8 μm qui correspond à une harmonique d'absorption multiphonon.



**Fig. III.26. Courbe de transmission du verre  $30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}50\text{CuI-}20\text{PbI}_2$**

Ce verre à faible coût ne présente que peu d'intérêts du fait de sa faible résistance face à la cristallisation et d'une transmission médiocre dans le domaine de longueur d'onde compris entre 8 et 12 μm.

## 7 Durabilité chimique

Afin de qualifier un verre pour des applications, il est nécessaire d'étudier sa durabilité chimique dans différents environnements. La transmission infrarouge est utilisée pour cette étude puisqu'elle est très sensible aux attaques chimiques. L'aspect superficiel du verre avant et après la corrosion est observé au microscope optique.

Nous avons contrôlé au cours du temps la perte en masse, l'évolution des courbes de transmission des différents verres subissant l'attaque ainsi que l'aspect surfacique des verres. Le verre de base  $63,6\text{GeSe}_2\text{-}36,4\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , les compositions  $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3$  avec 10% de RbI (nommé RbI1) ou CsI (CsI1) ou CuI (CuI1) ont été choisis dans le but d'étudier l'influence des halogénures d'alcalins et du cuivre sur la durabilité chimique. Tous les essais ont été réalisés sur des échantillons polis à faces parallèles.

Nous avons étudié la résistance à la corrosion de ces quatre compositions face à des attaques chimiques dans des solutions basiques (NaOH), acides ( $\text{HNO}_3$ ) pour différentes concentrations, dans de l'eau à différentes températures ou encore à l'air chaud.

### 7.1 Résistance à la corrosion par l'air chaud

Tous les échantillons placés dans un four ventilé à  $80^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  durant 24 heures n'ont subi aucune attaque surfacique. Les spectres infrarouges ne montrent aucune formation ou agrandissement de bandes liées à la présence d'oxydes; les photographies réalisées au microscope ne dévoilent aucune modification de l'état surfacique.

### 7.2 Résistance à la corrosion par l'eau chaude

Après 40 heures de traitement dans un bain d'eau à  $80^\circ\text{C}$ , aucune corrosion de la surface de l'échantillon n'a été constatée pour des verres à base d'antimoine contenant une addition de 10% d'halogénures d'alcalins. La masse de verre et les courbes de transmission n'ont pas évolué au cours de la manipulation pour ces verres. Nous pouvons penser que l'absorption surfacique est trop faible pour observer un accroissement des bandes d'absorption liées à la présence d'eau.

### 7.3 Résistance aux agents acides

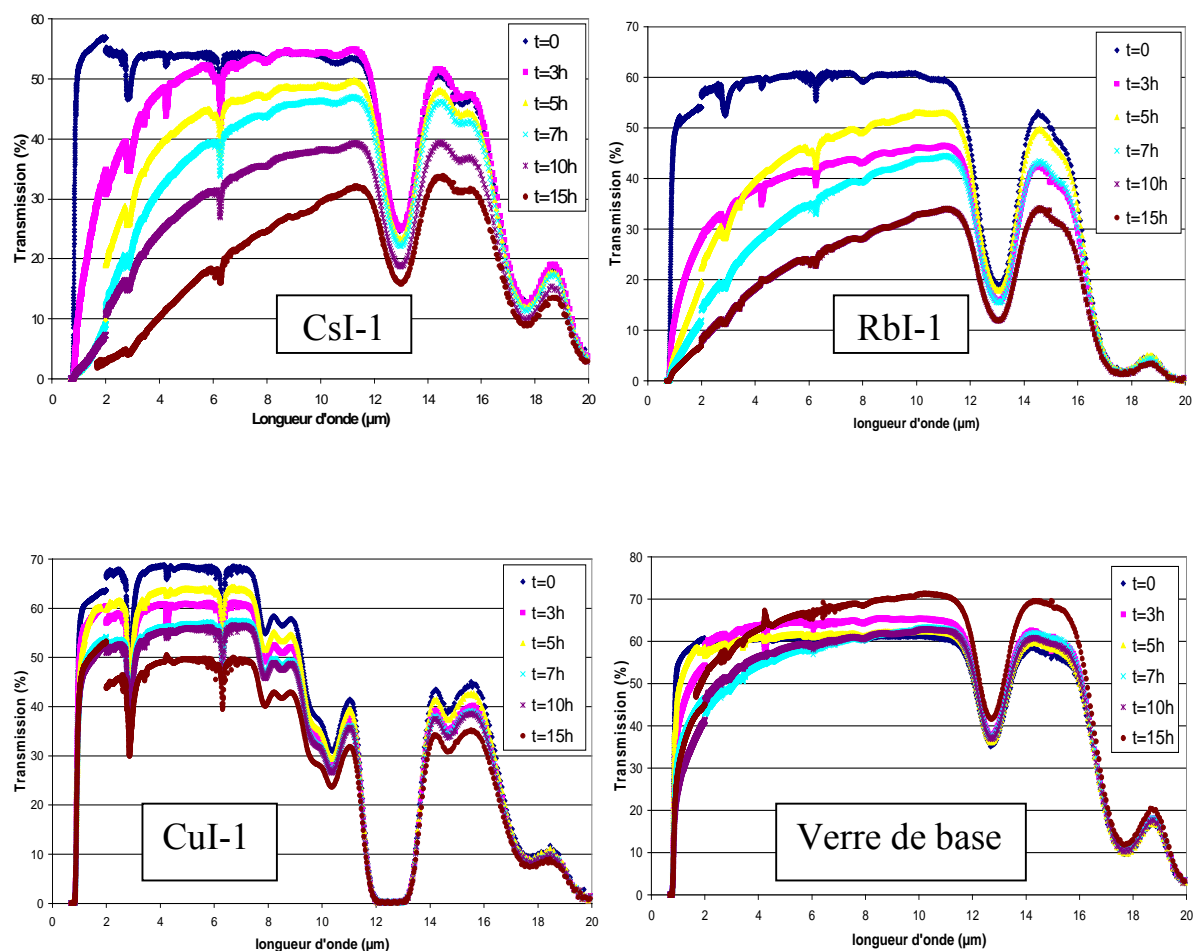
Aucune altération de la transmission infrarouge n'a été décelée après 15 heures de traitement dans un bain acide de concentration 0,1M, l'épaisseur et la masse de l'échantillon n'ayant pas évolué.

Dans un bain acide fortement concentré (14,44M), les échantillons contenant des halogénures d'alcalins subissent une dégradation rapide de la surface et par conséquent de leur transmission ; le bain acquiert alors une coloration rouge qui s'intensifie au cours de l'expérience. La perte de masse est estimée à 34 mg/h pour des verres de 10 mm d'épaisseur et 2 mm de diamètre contenant des halogénures d'alcalins. Après 8 heures de traitement, le verre de base, sans halogénure d'alcalin, n'a subi aucun dommage significatif. Il est fort probable que les ions  $H_3O^+$  provoquent une rapide hydrolyse en surface par réaction aux halogènes et, par conséquent, la dégradation de l'échantillon.

### 7.4 Résistance aux agents basiques

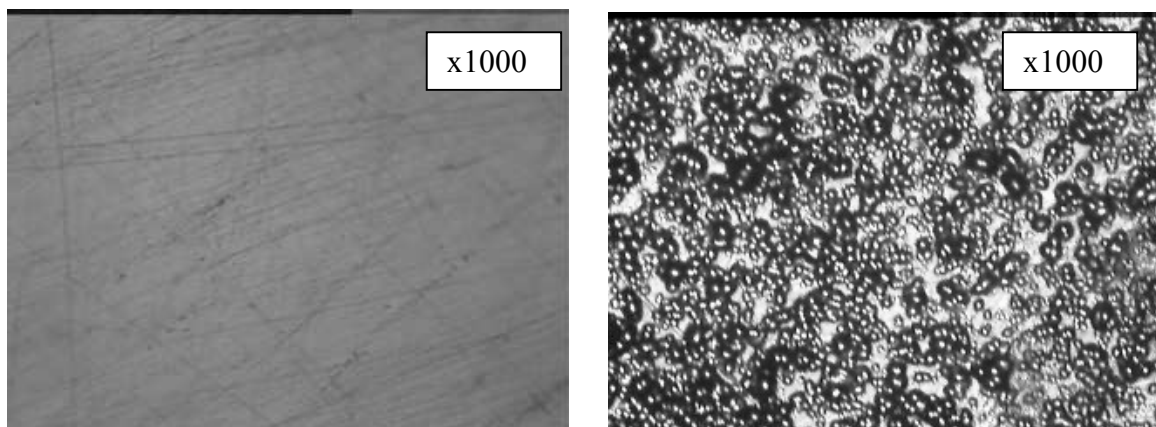
Une attaque basique de 15 heures dans un bain de soude 0,01M à température ambiante ou à 50°C n'a provoqué aucune dégradation surfacique des échantillons ; aucune absorption supplémentaire n'est observée. Cependant une attaque à la soude plus concentrée (0,1M) à température ambiante provoque une dégradation en surface du matériau, plus ou moins rapide selon la composition.

Les échantillons contenant de l'iode se dégradent plus rapidement que le verre de base ou le verre contenant du cuivre. On peut observer une forte dégradation de la transmission dans les courtes longueurs d'onde pour les compositions à base d'iode puis une baisse continue de la transmission maximale (figure III.27).



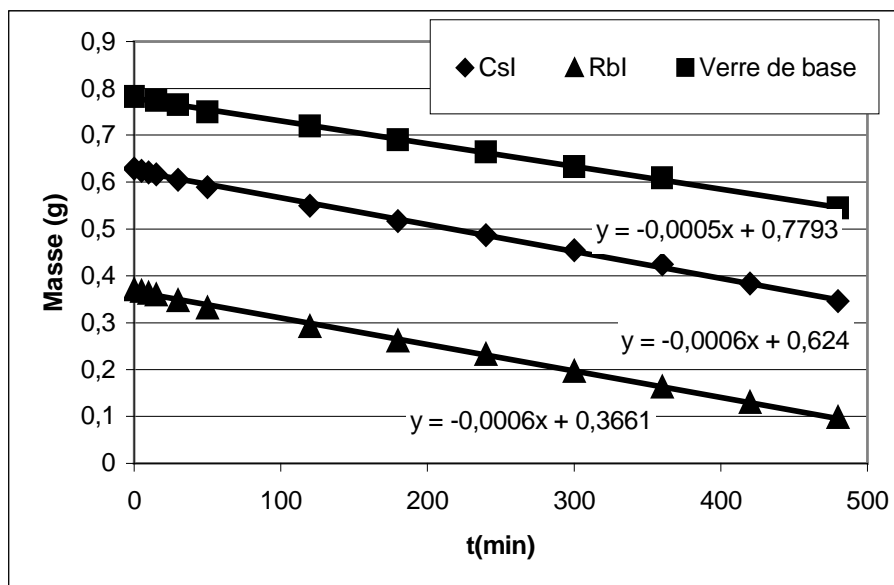
**Fig. III.27. Evolution des spectres de transmission infrarouge en fonction du temps d'immersion de différents verres dans NaOH 0,1M ( $e=2\text{mm}$  à  $t=0\text{h}$ )**

Cette perte de transmission dans les courtes longueurs d'onde est sans doute liée à un phénomène de dissolution puis de cristallisation d'espèces qui se déposent en surface. Nous pouvons observer l'apparition de nombreux points blancs caractéristiques de cette dévitrification partielle sur la figure III.28.



**Fig. III.28.** Surface du verre de base après 7 heures d'immersion dans un bain de soude 0,1M (microscope optique x1000)

La masse et l'épaisseur de verre diminuent proportionnellement au temps d'immersion dans l'acide (figure III.29). Une perte de masse de 16 mg/h est observée pour des verres de 10 mm d'épaisseur et 2 mm de diamètre. Nous avons de plus constaté que l'endommagement des verres par la soude est bien plus important au niveau des rayures de polissage.



**Fig. III.29.** Evolution de la masse des échantillons (CsI ♦, RbI ▲, verre de base ■) en fonction du temps d'immersion dans NaOH 0,1M

Au cours de cette étude nous avons pu mettre en évidence la sensibilité des verres contenant des halogènes, à l'humidité et dans des milieux agressifs. Cependant, il est important de signaler que tous les échantillons ont été conservés entre deux et trois ans à l'atmosphère ambiante et qu'aucune dévitrification ou corrosion n'a été constatée. Comme nous l'avions démontré au préalable (chapitre II), une augmentation de la teneur en halogénures d'alcalins accroît le phénomène d'hydrolyse.

## 8 Caractérisation des verres à base de $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-MX}$

Les méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux ont été décrites dans le chapitre II. Les conditions expérimentales sont identiques pour permettre une comparaison des résultats.

### 8.1 Masse volumique

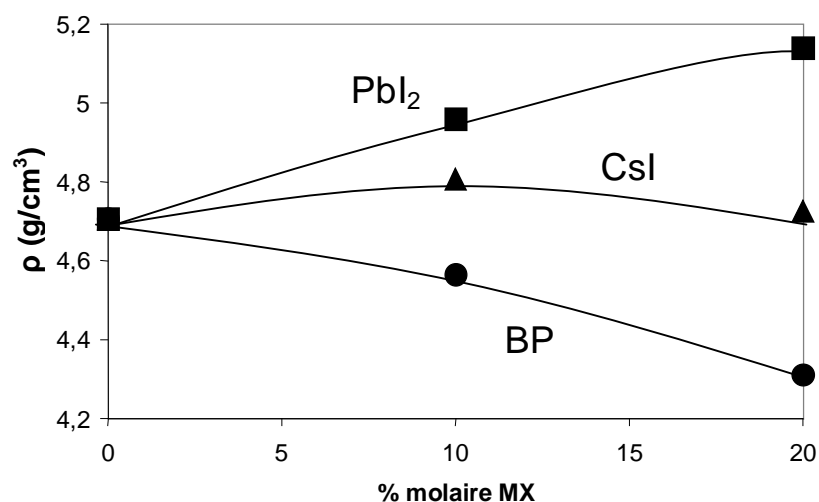
La masse volumique augmente en fonction du taux d'antimoine contenu dans des verres pour une série de composition  $x\text{GeSe}_2\text{-(1-x)Sb}_2\text{Se}_3$  (tableau III.11). Ceci s'explique facilement par le fait que l'antimoine ( $M=121,75\text{g/mole}$ ) est plus lourd que le germanium ( $M=72,59\text{g/mole}$ ).

**Tableau III.11. Caractéristiques mécaniques des verres de loi  
de composition  $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$**

$\text{GeSe}_2$	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>x</sub> (°C)	Dureté ( $\text{Kg/mm}^2$ )	Ténacité ( $\text{MPa.m}^{1/2}$ )	E (GPa)	$\alpha(10^{-6}\text{K}^{-1})$	$\lambda_{\text{bandgap}}$ (nm)
90	10	4,38	337	----	175	0,198	19,75	13,3	781
80	20	4,56	304	----	178,6	0,183	19,2	14,3	840
70	30	4,70	278	----	170,8	0,196	20,3	15,8	964
60	40	4,84	259	----	153,6	0,23	20,2	16,6	1057

L'incorporation d'un taux croissant de  $\text{PbI}_2$  ou de  $\text{CuI}$ , qui s'insèrent sous forme de  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cu}^+$  entre les tétraèdres formant le squelette du verre, augmente aussi significativement la masse volumique. Cependant, celle-ci demeure relativement stable, que l'on ajoute 10 ou 20% molaire de  $\text{CsI}$  (figure III.30). Nous pouvons supposer que l'addition de gros cations tel que le  $\text{Cs}^+$  modifie la réticulation du réseau en écartant les tétraèdres, ce qui provoque une dilatation du réseau. De plus, les halogènes ouvrent les liaisons générant aussi une augmentation du volume molaire. Nous avons au final une masse volumique plus élevée qui reste cependant inférieure à celle des verres contenant du  $\text{PbI}_2$  ou du  $\text{CuI}$ .

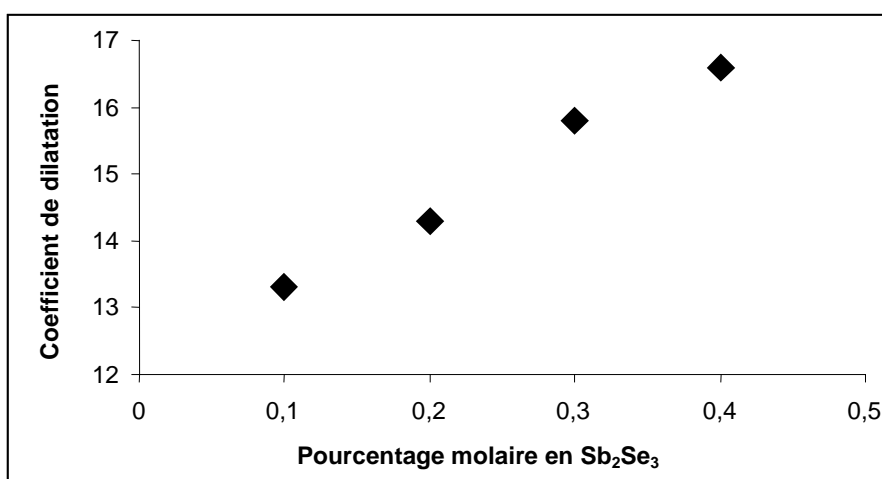




**Fig. III.30.** Masse volumique en fonction de l'addition d'halogénures ou de métaux d'alcalins pour des compositions présentant un rapport  $GeSe_2/Sb_2Se_3$  égal à 2,33.

## 8.2 Coefficient de dilatation

On note qu'un faible taux d'antimoine (figure III.31) ou l'introduction de gallium permettent de diminuer le coefficient de dilatation thermique (tableau III.12). A contrario, l'incorporation d'halogénures d'alcalins (RbI, CsI) entraîne l'augmentation du coefficient de dilatation.



**Fig. III.31.** Evolution du coefficient de dilatation thermique pour la loi de composition  $xGeSe_2-(1-x)Sb_2Se_3$

**Tableau. III.12. Evolution du coefficient de dilatation thermique ( $10^{-6} K^{-1}$ ) en fonction du taux d'ajout pour des compositions présentant un rapport  $GeSe_2/Sb_2Se_3$  égal à 2,33.**

% molaire	CsI	RbI	PbI <sub>2</sub>	GaP	BP
0	15,8	15,8	15,8	15,8	15,8
10	17,8	17,4	16,5	14,6	16,8
20	18,3	----	18,8	----	17,4

### 8.3 Dureté Vickers – Ténacité

Les verres obtenus par addition de CuI, possèdent des propriétés mécaniques comparables aux verres de base  $GeSe_2-Sb_2Se_3$  (tableau III.13). Les verres à base de  $PbI_2$  (tableau III.14) présentent une diminution de dureté identique aux verres contenant des halogénures d'alcalins tels que CsI et RbI (tableau III.15 et III.16).

Les verres synthétisés dans les deux diagrammes pseudo-ternaire  $GeSe_2-Sb_2Se_3-BP$  et  $GeSe_2-Sb_2Se_3-GaP$  ont présenté des ténacités et modules d'Young relativement élevés et des coefficients de dilatation thermique relativement faibles par rapport aux verres contenant des halogénures (tableau III.17-18). Les études de propriétés mécaniques des verres à base de composés réfractaires ont indiqué une augmentation de la ténacité ( $K_{IC}=0,266$ ) et une plus faible augmentation de la dureté (180 Hv) par rapport au verre du système  $xGeSe_2-(1-x)Sb_2Se_3$ . Ces données démontrent que les verres obtenus ont une bonne aptitude à la résistance aux chocs thermiques.

**Tableau III.13. Caractéristiques mécaniques des verres du système  $GeSe_2-Sb_2Se_3-CuI$**

GeSe <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	CuI	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Hv (Kg/mm <sup>2</sup> )	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	E (GPa)	Coeff. Poisson
60	30	10	4,71	161	0,144	20,46	0,273
70	20	10	4,59	165	0,224	19,65	0,273
80	10	10	4,41	174	0,259	18,75	0,282
50	40	10	4,89	157	0,178	20,82	0,274
40	50	10	5,02	150	0,226	21,01	0,271
20	50	30	5,29	146	0,265	23,11	0,290
30	40	30	5,40	142	0,266	25,45	0,278
20	60	20	5,18	143	0,262	24,68	0,286
30	50	20	5,40	150	0,273	24,8	0,274
40	40	20	5,290	144,90	0,195	20,97	0,3349
50	30	20	5,155	152,10	0,203	23,6	0,2942

**Tableau III.14. Caractéristiques mécaniques des verres du système  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-PbI}_2$** 

GeSe <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	PbI <sub>2</sub>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Hv (Kg/mm <sup>2</sup> )	Kc (MPa.m <sup>1/2</sup> )	E (GPa)	Coeff. Poisson
50	40	10	5,09	135	0,235	19,78	0,285
60	30	10	4,96	136	0,242	19,3	0,285
70	20	10	4,82	142	0,25	19,12	0,284
80	10	10	4,68	139	0,185	17,54	0,282
40	40	20	5,30	126	0,208	19,6	0,283
50	30	20	5,14	142	0,217	17,85	0,279
60	20	20	5,05	129	0,233	17,22	0,288

**Tableau III.15. Caractéristiques mécaniques des verres du système  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-RbI}$** 

Composition			$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	E (GPa)	Hv (Kg/mm <sup>2</sup> )	Kc (MPa.m <sup>1/2</sup> )
GeSe <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	RbI				
60	30	10	4,700	16,9	138,9	0,134
70	20	10	4,559	16,1	142	0,112
50	40	10	4,825	17,66	147,3	0,107

**Tableau III.16. Caractéristiques mécaniques des verres du système  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-CsI}$** 

Composition			$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	E (GPa)	Coeff. Poisson	Hv (Kg/mm <sup>2</sup> )	Kc (MPa.m <sup>1/2</sup> )
GeSe <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	CsI					
60	30	10	4,807	18,02	0,2882	138	0,178
70	20	10	4,635	17,63	0,2884	142	----
80	10	10	4,461	17,17	0,2879	151,1	0,232
50	40	10	4,908	18,38	0,29	137,4	----
60	20	20	4,593	16,41	0,2951	126,3	0,236
50	30	20	4,726	18,27	0,2874	123,7	----
40	40	20	4,838	18,08	0,2849	118,2	0,219
40	50	10	4,994	18,42	0,2892	129,7	0,175

**Tableau III.17. Caractéristiques principales de verres du système  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-GaP}$** 

GeSe <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	GaP	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>x</sub> (°C)	T <sub>g</sub> -T <sub>c</sub> (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	E (GPa)	$\lambda_{\text{bandgap}}$ (nm)	Hv (Kg/mm <sup>2</sup> )	Kc (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )
60	30	10	258	---	---	4,134	19,1	834	170	0,235	14,6
70	20	10	279	398	119	3,967	18,3	815	176	0,266	12,5

**Tableau III.18. Caractéristiques principales de verres du système  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-BP}$** 

	70-20-10	60-30-10	80-10-10	65-20-15	60-20-20	50-30-20	40-40-20	50-20-30	50-40-10	30-50-20	40-30-30	30-40-30	40-50-10
$\lambda_{\text{bandgap}}$ (nm)	763	820	710	768	772	826	885	796	867	941	855	915	922
$T_g$ (°C)	272	269	322	293	286	265	248	278	252	236	255	238	241
$T_x$ (°C)	425	-	-	-	419	437	374	439	391	325	430	330	350
$T_g\text{-}T_c$ (°C)	153	-	-	-	133	172	126	161	139	89	175	92	109
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	4,43	4,565	3,922	4,301	4,239	4,47	4,512	4,254	4,652	4,807	4,502	4,606	4,739
$H_v$ (Kg/mm <sup>2</sup> )	179	170	185	168	153	157	153	164	158	141	144	144	145
$K_c$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	0,221	0,207	0,221	0,233	0,329	0,279	0,201	0,239	0,231	0,218	0,219	0,196	0,194
$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	16,2	16,8	15,3	16,6	17,5	17,3	17,4	16,7	16,7	17,5	17,5	17,4	16,6
$E$ (GPa)	19,44	19,69	16,29	19,11	17,68	18,5	19,09	17,37	18,71	23,32	17,51	19,47	21,35

La microdureté décroît avec l'augmentation du pourcentage en  $\text{RbI}$ ,  $\text{CsI}$ , ou  $\text{PbI}_2$ , comportement similaire à celui de la température de transition vitreuse. L'introduction d'alcalins entraîne une diminution de la dimensionnalité et par conséquent une diminution de la résistance à la pénétration. Le matériau devient plus 'mou' et la résistance à la propagation des fissures est accrue. En effet, nous avons remarqué que les verres du système  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$  présentent généralement un éclatement circulaire autour de l'impact, caractéristique d'une rupture conchoïdale d'un verre dur et fragile. Les verres contenant des halogénures présentent ces marques pour des charges d'indentations nettement plus élevées.

#### 8.4 Module d'Young

Les verres du système  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$  à forte teneur en  $\text{GeSe}_2$  présentent les modules d'élasticité les plus importants (tableau III.11). Nous avons constaté une baisse de ce dernier par substitution progressive de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  par du  $\text{GeSe}_2$  dans le verre  $x\text{GeSe}_2\text{-(0,9-x)Sb}_2\text{Se}_3\text{-0,1CuI}$  (figure III.32). Il est cependant difficile de définir une loi d'évolution du module d'Young en fonction du pourcentage d'halogénures ou de métaux d'alcalins incorporés à partir des résultats obtenus. Les valeurs des modules d'Young des verres selon les différents composés incorporés sont présentées dans les tableaux III.13-18.

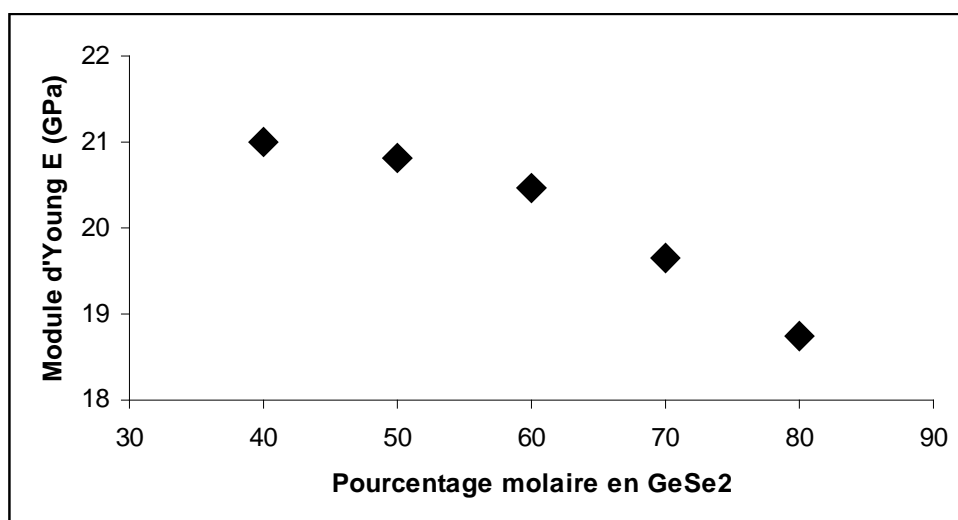


Fig. III.32. Evolution du module d'Young en fonction de  $x\text{GeSe}_2-(0,9-x)\text{Sb}_2\text{Se}_3-0,1\text{CuI}$ .

## **9 Conclusion**

De nombreux diagrammes vitreux ont été explorés afin d'obtenir des compositions vitreuses susceptibles de permettre le contrôle de la nucléation et de la croissance cristalline. La substitution du soufre par le sélénium génère un décalage du band-gap vers l'infrarouge rendant ces verres noirs, ainsi qu'un shift de la coupure multiphonon jusqu'à 16 $\mu$ m.

L'incorporation de CuI ou de PbI<sub>2</sub> au système GeSe<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> a permis d'obtenir de larges domaines vitreux. L'augmentation de liaisons non pontantes par introduction d'halogénures d'alcalins ou de métaux entraîne une diminution de la stabilité thermique et des propriétés mécaniques par dépolymérisation. Comme tous les verres de chalcogénures, ces verres sont rapidement détériorés par des bases et acides concentrés mais sont peu sensibles à l'eau, aux acides dilués et à l'air. Ces attaques sont superficielles, le verre recouvrant ses propriétés optiques initiales après un simple polissage.

Beaucoup de verres développés au cours de ce travail contiennent en même temps des composés covalents et des composés ioniques. Par conséquent, ils peuvent être de bons candidats à l'obtention de vitrocéramiques dans lesquelles la génération de cristaux de petite taille devra être contrôlée.



## Bibliographie

- [1] J.A. Savage, Infrared optical materials and their antireflexion coating, Adam Hilger Ltd, 1985
- [2] A.R. Hilton, C.E. Jones and M.Nrau, Phys. Chem. Glasses 7 (4) ,105, 1966
- [3] A.K. Varshneya, Fundamentals of Inorganic glasses, Academic Press, 1994
- [4] S. Danto, Thèse de l'Université de Rennes 1, 2005
- [5] S. Bordas and M. T. Clavaguera-MoraB. Legendre, Phase diagram of the ternary system Ge-Sb-Se, Thermochemica Acta, Vol. 56, Issue 2, 161-182, 1982
- [6] H. Tichá and M. Frumar, Optical absorption of glassy semiconductors of the Ge-Sb-Se system, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 16, Issue 1, 110-116, October 1974
- [7] S. Bordas, M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, "Glass formation and crystallisation kinetics of some Ge-Sb-Se glasses", JNCS 119, p232-237, 1990
- [8] D. Jincheng, Z. Xiujian, 'Influence of copper valence on the properties of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se-CuI}$  chalcohalide glasses', Cailio Yanjiu Xuebao 11, 99-101, 1997
- [9] M. Arif, O.V. Tolochko, L.N. Blinov, 'Glass formation and properties of alloys in the  $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{CuI})_x$  system (A=S and Se)', Glass physics and chemistry 24(4), 348-349, 1998.
- [10] P. Tronc, M. Benssoussan, A. Brenac, C. Sebenne, Phys. Rev. B, 8 (12), 5947, 1973
- [11] G. Lucovsky, F.L. Galeener, R .C. Keezer, R.H. Geils, H.A. Six, Phys. Rev. B, 10, 5134, 1974
- [12] Tideswell, N.W. Kruse, J.D. McCullough, 'The crystal structure of antimony selenide  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ', Acta Cryst., 10, 99-102, 1957
- [13] V.S. Vassilev, S.V. Boycheva, Z.G. Ivanova, "Glass formation and physicochemical properties of the  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-(Ag}_2\text{Se)ZnSe}$  systems", Materials Letters 17, 2007-2008, 1998
- [14] Z.G. Ivanova, E. Cernoskova, V.S. Vassilev, S.V. Boycheva, "Thermomechanical and structural characterization of  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-ZnSe}$  glasses", Materials Letters 57, p 1025-1028, 2003
- [15] V.S. Vassilev, S.V. Boycheva, P. Petkov, "Glass formation in the  $\text{GeSe}_2\text{ (As}_2\text{Se}_3\text{)-Sb}_2\text{Se}_3\text{-CdTe}$  systems", Materials Letters 52, p 126-129, 2002.
- [16] Y. Guimond, Thèse de l'Université de Rennes, 1998
- [17] A.B. Seddon, 9<sup>th</sup> International Symposium on non-oxyde glasses, Hangzhou, Chine, 1994



- [18] Isabelle Melscouet, "Synthèse, caractérisation et optimisation de verres optiques pour des applications infrarouges dans la fenêtre 8-12  $\mu\text{m}$ ", thèse, 2000
- [19] A.M. Reitter, A.N. Sreecram, A.K. Varshneya and D.R. Swiler, "Modified preparation procedure for laboratory melting of multicomponent chalcogenide glasses", JNCS 139, p 121-128, 1992.
- [20] A. Bornstein, N. Croitoru, E. Marom, 'Recent progress in infrared chalcogenide glass fibers', Proceedings of SPIE- The International Society for Optical Engineering 484, 99-104, 1984.
- [21] Syllaouis, Autery, Tyber, Barnard, Christian, Buehler, Walker, 'System and method for vapor pressure controlled growth of infrared chalcogenide glasses' US patent 20040206119.
- [22] P.S. Salmon, S. Xin, 'Chacohalide glasses : The effect of covalent versus ionic bonding in  $(\text{CuI})_{0,6}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,4}$ ', Physical Review B, vol 65, 064202-1
- [23] Bolotov, Bychkov, Gavrilov, Grushko, Pradel, Ribes, Tsegelnik, Vlasov, 'Degenerated mixed cation effect in  $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$  glasses :  $^{64}\text{Cu}$  and  $^{110}\text{Ag}$  tracer diffusion studies', Solid state Ionics 113-115, 697-701, 1998
- [24] W.Chen, J. Cheng, G. Chen, 'Formation and properties of chalcohalide glasses in the  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-GeTe-CuI}$  system', JNCS 221, 247-280, 1997
- [25] Jijian Cheng and Zhenwu Jin, New lead-halide-based glass-forming systems, JNCS, Vol. 184, 213-217, 1995
- [26] J. Trolès, Thèse de l'Université de Rennes 1, 2003
- [27] R. Li, A.B. Seddon, "Gallium-Lanthanum-Sulphide glasses : a review of recent crystallisation studies", JNCS 256&257, p17-24, 1999
- [28] Z. Xiujian, C. Wenmei, L. Xinju, 'Glass forming ability of the far infrared transmitting glasses in the  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-PbX}_2\text{-HgX}_2$  (X is Br and/or I) systems', Proceedings of International congress on glass, 18<sup>th</sup>, San-Francisco, 2011-2015, July 5-10 1998
- [29] J. Wasylak, J. Kucharski, E. Golis, M.Makowska-Janusik, A.Meflech, I.V. Kityk, B. Sahraoui, 'Photoinduced effects in the  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-BaCl}_2\text{-PbCl}_2$  glasses', Optical Materials, vol 12, 429-440, 1999
- [30] Bolotov, Bychkov, Gavrilov, Grushko, Pradel, Ribes, Tsegelnik, Vlasov, 'Degenerated mixed cation effect in  $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$  glasses :  $^{64}\text{Cu}$  and  $^{110}\text{Ag}$  tracer diffusion studies', Solid state Ionics 113-115, 697-701, 1998
- [31] G. Poirier, Michel. Poulain, Marcel Poulain, 'Copper and lead halogeno-antimoniate glasses', JNCS 284, 117-122, 2001

# Chapitre IV

## *Vitrocéramiques transparentes à partir de systèmes $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-MX}$*



## **1 Introduction**

Les optiques pour les caméras thermiques travaillant dans la fenêtre 8-12  $\mu\text{m}$  sont essentiellement constituées de coûteux monocristaux de germanium. L'usinage de ce matériau par diamant monopoint est long et très onéreux. Les verres de chalcogénures offrent une alternative grâce à leur faible coût et leur facilité de mise en forme par moulage.

Les propriétés mécaniques sont connues pour être 'le tendon d'Achille' des verres de chalcogénures. La génération de nanocristaux dans un verre peut être utile pour améliorer les propriétés thermomécaniques telle que la résistance aux chocs mécaniques et thermiques, sans pour autant diminuer sa transparence. Il est indispensable pour ces optiques infrarouges de maintenir une transparence maximale dans les fenêtres atmosphériques 3-5 et 8-12  $\mu\text{m}$ , tout en augmentant les propriétés thermomécaniques par formation de microcristallites. Or la présence de gros cristaux dans la matrice vitreuse provoque une diffusion MIE menant rapidement à l'opacité de la vitrocéramique. Il est donc nécessaire de contrôler l'évolution de la taille des cristaux en maîtrisant les traitements thermiques et en suivant les phénomènes de nucléation / croissance.

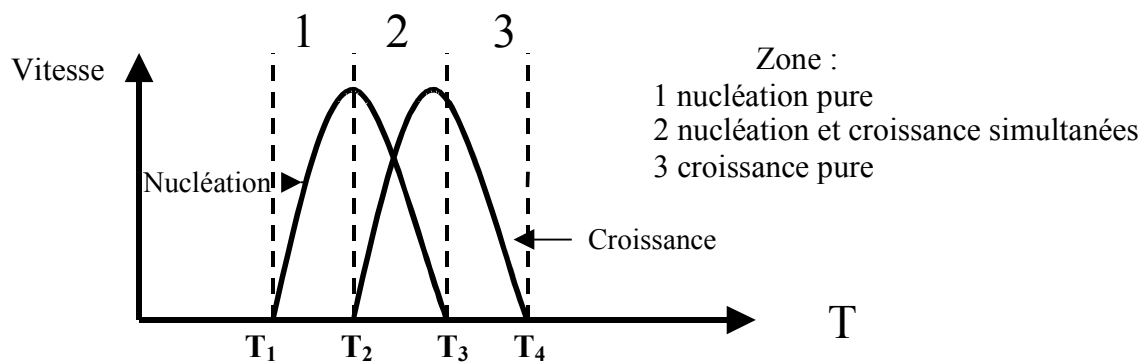
Comme mentionné précédemment, notre recherche est basée sur la découverte de nouveaux systèmes vitreux contenant à la fois des composés covalents tels que  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{GeSe}_2$  et des composés ioniques, représentés par des halogénures d'alcalins ou de métaux. Ces verres serviront à l'obtention de vitrocéramiques en contrôlant la nucléation et la croissance de cristaux formés par des traitements thermiques appropriés.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la thermodynamique de la cristallisation de diverses compositions présentées dans le chapitre III. Une large partie de ce chapitre sera consacrée au verre 60 $\text{GeSe}_2$ -30 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ -10 $\text{RbI}$  (RbI-1). Ces études nous permettront de déterminer plus précisément les températures de traitement ainsi que les temps de recuit appropriés à la formation de nanocristaux. L'évolution des phases cristallisées est suivie par diffraction aux rayons X et par microscopie électronique à balayage. Les propriétés mécaniques des vitrocéramiques ont été étudiées en relation avec la microstructure ; la mise en forme de vitrocéramique par moulage a également été étudiée.

## 2 Mode opératoire

Deux processus cinétiques différents sont connus pour mener à une séparation de phase au sein d'un verre : la nucléation-croissance et la décomposition spinodale [1]. Nous nous sommes uniquement axés sur le processus de nucléation-croissance au cours de nos études pour l'obtention de vitrocéramiques transparentes. [2-3]. En effet, la décomposition spinodale (démixtion de phases de densités différentes) est généralement connue pour créer des pertes de transparence du verre [4-5].

Les verres sélectionnés pour cette étude ont une  $T_g$  supérieure à  $200^\circ\text{C}$  et présentent une différence entre la température de cristallisation  $T_x$  et la  $T_g$  supérieure à  $100^\circ\text{C}$ . Selon le critère de Hruby, discuté au chapitre III, les verres possédant un  $\Delta T$  supérieur à  $100^\circ\text{C}$  sont considérés comme stables. La durée et la température de traitement thermique sont déterminées en fonction de la stabilité de l'échantillon et selon la taille des cristaux que l'on souhaite obtenir. Les vitrocéramiques sont refroidies à l'air ambiant avant de subir un recuit  $10^\circ\text{C}$  sous  $T_g$  afin de diminuer les contraintes mécaniques au sein de la matrice vitreuse. Un exemple de vitesse de nucléation et de croissance est présenté sur la figure IV.1.

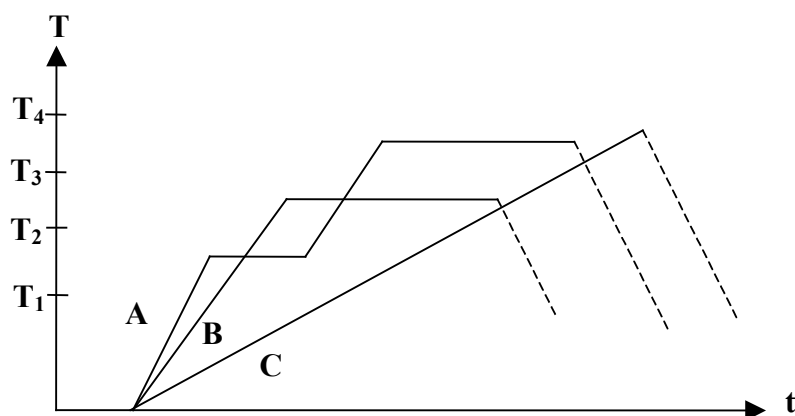


**Fig. IV.1. Variation de la vitesse de nucléation (I) et de la vitesse de croissance (U) en fonction de la température**

La méthode la plus utilisée dans le milieu industriel consiste à réaliser un palier de nucléation à une température légèrement supérieure à  $T_g$  suivi d'un second palier dit de croissance (courbe A, figure IV.2), cette technique est possible lorsque les températures de nucléation du verre et de croissance des cristaux ont au préalable été déterminées par étude thermodynamique.

Au cours de cette étude deux méthodes distinctes de céramisation ont été appliquées. La première (courbe B, figure IV.2) consiste à réaliser un simple palier à une température environ  $40^\circ\text{C}$  au-dessus de la  $T_g$  (soit entre  $T_2$  et  $T_3$ ) et inférieure à la température du pic de cristallisation  $T_x$ . Cette technique a pour but d'induire une nucléation tout en évitant une croissance excessive de cristaux rendant le verre rapidement opaque aux rayonnements infrarouges. Les températures  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  et  $T_4$  sont représentées sur la figure IV.1.

Une seconde méthode de céramisation a été appliquée afin d'accélérer la cristallisation des échantillons de verres relativement stables face à la dévitrification. Ceux-ci sont chauffés avec une rampe régulière de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à des températures pouvant atteindre  $T_g + 140^\circ\text{C}$  puis refroidis à l'air ambiant et recuits à  $T_g$ . Cette méthode permet de transiter par des phases de nucléation puis de croissance des cristaux (figure IV.2, courbe C). Elle permet également de contrôler l'aptitude à combiner le moulage et la céramisation de certaines compositions vitreuses.



**Fig. IV.2. Dépendance de la température en fonction du temps pour un traitement thermique à deux paliers (A), à un palier (B), sans palier (C)**

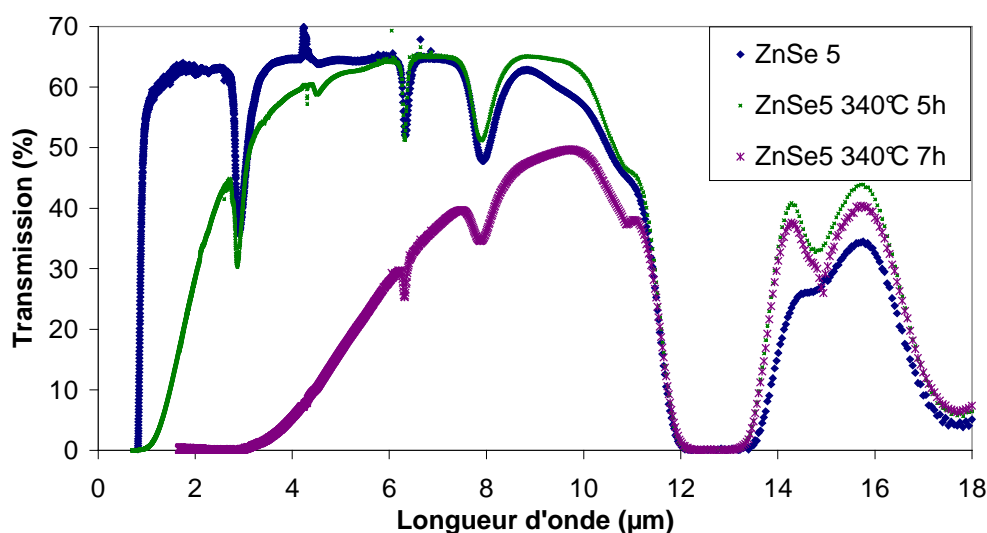
Il est important de noter que pour pouvoir être comparées les diverses céramisations ont été effectuées dans un même four ventilé.

### 3 Présentation des vitrocéramiques obtenues de façon contrôlable

#### 3.1 $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-ZnSe / CdTe}$

Le sélénure de zinc et le tellure de cadmium ont été introduits dans le système  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$  afin de jouer un rôle de nucléant. Les verres synthétisés dans ces systèmes ternaires présentent de faibles résistances face à la dévitrification. Les échantillons obtenus au cours de la recherche du domaine vitreux ont systématiquement été recuits à des températures variant de 30°C au-dessus de  $T_g$  jusqu'à  $T_c$  selon différentes durées. Les compositions  $70\text{GeSe}_2\text{-}25\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}5\text{ZnSe}$  (ZnSe5) et  $73\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}7\text{CdTe}$  (CdTe4) ont été sélectionnées en raison de leur aptitude à la cristallisation contrôlée. La première nommée possède une  $T_g$  de 284°C et une  $T_x$  de 340°C; la seconde, une  $T_g$  avoisinant 246°C et sans pic de cristallisation en deçà de 400°C.

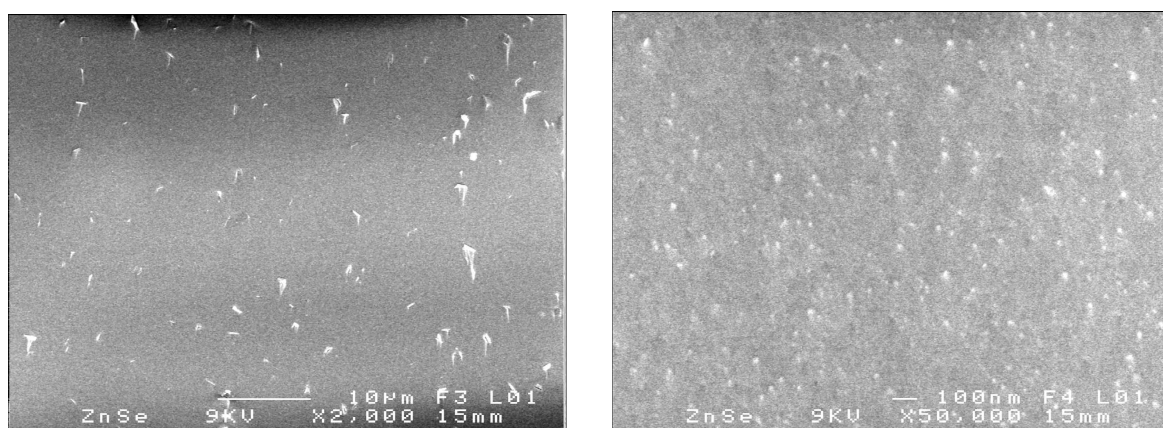
Les courbes de transmission des vitrocéramiques  $70\text{GeSe}_2\text{-}25\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}5\text{ZnSe}$  présentent un shift du début de transmission vers les grandes longueurs d'onde, caractéristique de la diffusion due à la présence de particules submicroniques (figure IV.3).



**Fig. IV.3. Transmission du verre  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-ZnSe}$  pour des temps de recuit variables et une température fixée à 340°C ( $e=2\text{mm}$ ).**

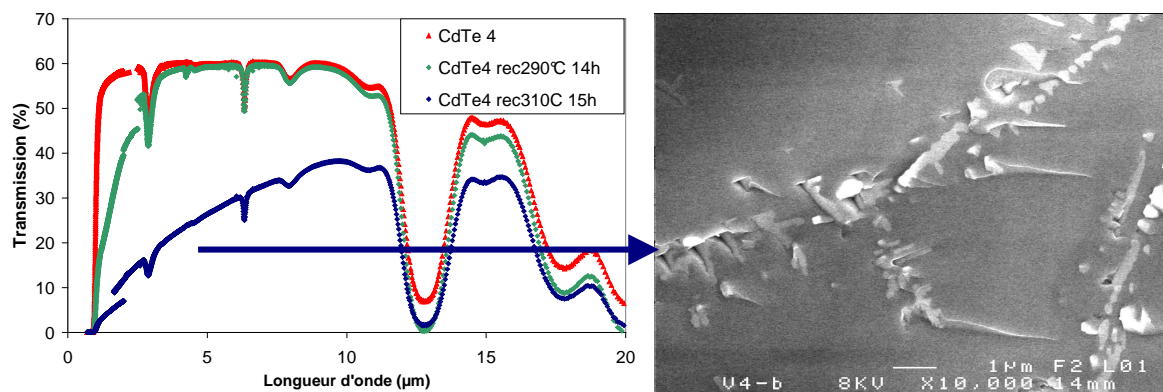
Les images réalisées au MEB présentent deux types de cristaux. Nous observons en faible proportion des cristaux de 1 à 2 μm associés à une forte proportion de cristaux

nanométriques ( $< 20 \text{ nm}$ ) homogènes en taille (figure IV.4). La faible taille des nanoparticules et la faible proportion de microcristaux ont rendu l'analyse de diffraction RX inappropriée ; nous n'avons pu déterminer avec exactitude la nature des phases cristallisées. Les essais mécaniques (indentations Vickers, mesure du module d'Young par ultra-sons) réalisés sur ces vitrocéramiques n'ont apporté aucune valeur ajoutée significative au matériau. Nous pouvons supposer que la dispersion ainsi que la faible taille des cristaux n'ont qu'un faible impact sur les propriétés mécaniques. Des temps de traitements thermiques supérieurs conduisent à la croissance de grosses particules de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  et par conséquent à l'opacité de la vitrocéramique.



**Fig. IV.4. Verre  $70\text{GeSe}_2\text{-}25\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}5\text{ZnSe}$  recuit à  $340^\circ\text{C}$  5 heures**

Une étude similaire a été réalisée sur le verre  $73\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}7\text{CdTe}$  pour vérifier si cette composition pouvait être candidate à la cristallisation contrôlée. Le verre a été chauffé à  $290^\circ\text{C}$  pendant 14 heures et  $310^\circ\text{C}$  pendant 15 heures. Les courbes de transmission et la visualisation au MEB des vitrocéramiques obtenues sont présentées sur la figure IV.5.



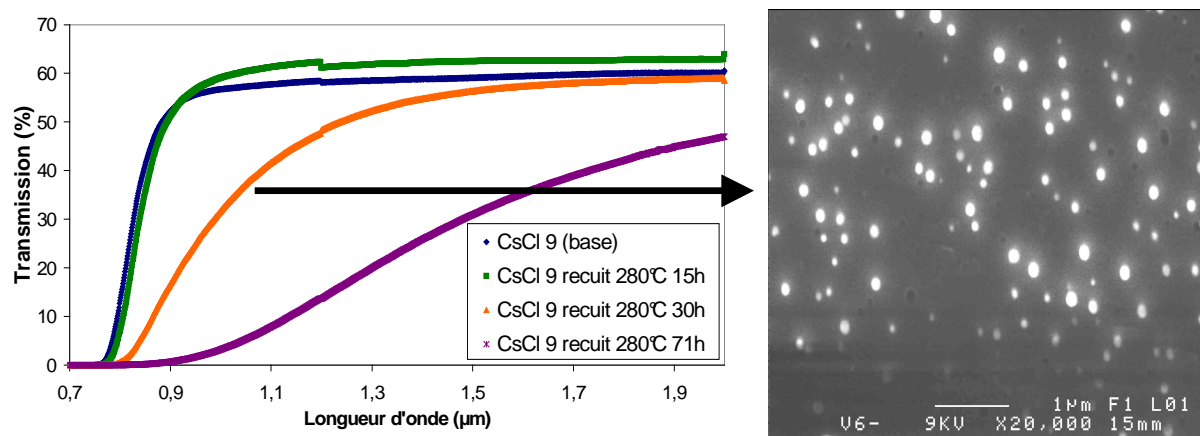
**Fig. IV.5. Courbe de transmission du verre  $73\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}7\text{CdTe}$  recuit à  $290^\circ\text{C}$  selon différentes durées ( $e=2\text{mm}$ ) et visualisation au MEB**



Nous avons observé un phénomène de séparation de phase avec la présence d'entités de  $1\mu\text{m}$  éparpillées de manière très inhomogène dans le volume. L'analyse EDS de ces phases a indiqué une teneur supérieure en cadmium et tellure par rapport au verre de base ; les pics de diffraction RX ne sont caractéristiques d'aucune phase répertoriée. Les nombreux essais réalisés ont démontré qu'il est impossible de cristalliser ce type de phase de façon homogène dans le verre.

### 3.2 $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-CsCl}$

Nous avons procédé sur ce système à base de sélénium à des traitements thermiques similaires à ceux effectués sur les verres du système  $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ , soit  $30^\circ\text{C}$  au-dessus de  $T_g$ . La composition  $73\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}7\text{CsCl}$  qui possède une  $T_g$  de  $254^\circ\text{C}$  et aucun pic de cristallisation à  $T < 400^\circ\text{C}$  a présenté les meilleures aptitudes à la cristallisation contrôlée. De nombreux cristaux sphériques de 70 à 150 nm ont été observés. La photographie IV.6 dévoile qu'une forte proportion de cristaux se séparent de la matrice vitreuse lors de la préparation de l'échantillon. Le faible lien entre verre et cristal démontré par ce phénomène s'explique par la forte différence entre le coefficient de dilatation thermique du verre ( $16.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et de la phase CsCl cristallisée ( $30.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Trois vitrocéramiques ont été préparées par recuit à  $280^\circ\text{C}$  durant 15, 30 et 71 heures (figure IV.6).



**Fig. IV.6. Courbe de transmission du verre  $73\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}7\text{CsCl}$  recuit à  $280^\circ\text{C}$  selon différentes durées ( $e=2\text{mm}$ ) et visualisation au MEB du verre recuit à  $280^\circ\text{C}$  30 heures**

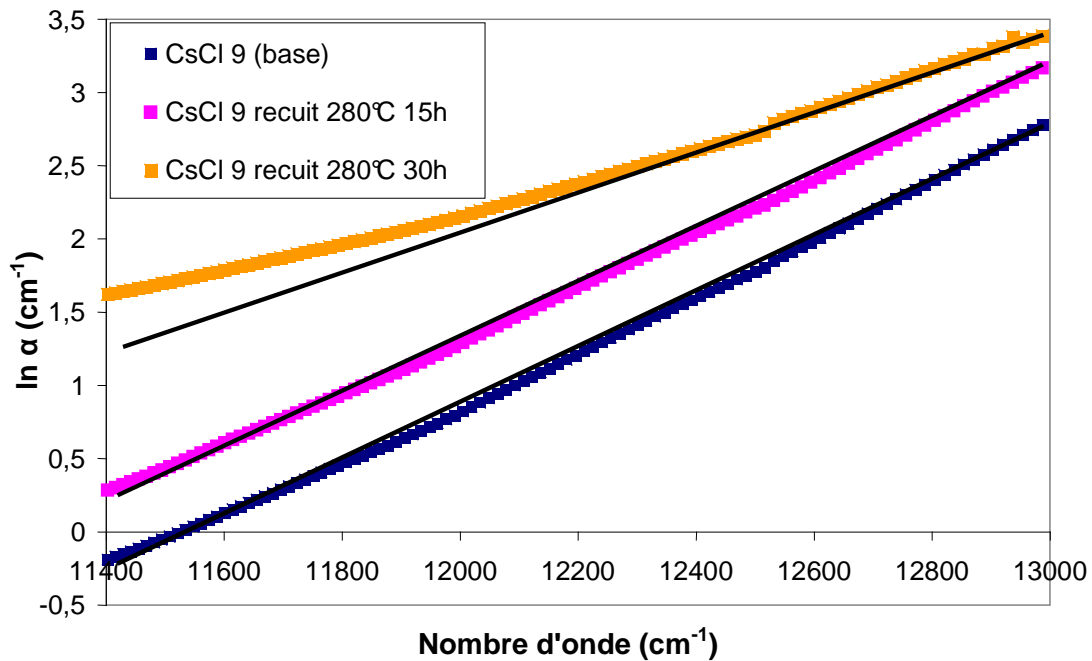
Ce verre se situant en bordure de diagramme vitreux, nous avons vérifié l'absence de nanoparticules au sein du verre de base, qui pourrait être liée à une sursaturation de CsCl dans le bain fondu. Bien que les images du verre trempé visualisées au MEB ne montrent aucune

particule, nous avons souhaité confirmer ce résultat en représentant les courbes montrant  $\ln \alpha$  ( $\alpha$  : coefficient d'absorption) en fonction de  $1/\lambda$ , caractéristique de l'absorption due aux transitions électroniques :

$$\alpha_u = A_u \exp\left(\frac{B_u}{\lambda}\right) \quad (\text{rel.IV.1})$$

avec  $\alpha_u$ : coefficient d'absorption ;  $A_u$  et  $B_u$  : constantes dépendant du matériau ;  $\lambda$  : longueur d'onde.

Ces courbes montrent des formes similaires pour le verre trempé et les verres recuits 15h à 280°C et suivent la loi IV.1, nous en déduisons qu'ils ne contiennent pas de particules ou celles-ci sont d'une taille trop petite pour engendrer de la diffusion (figure IV.7). Des traitements thermiques effectués à 280°C selon des durées supérieures à 30h mènent à une déviation par rapport à cette loi, liée à la diffusion de particules au sein du composite.

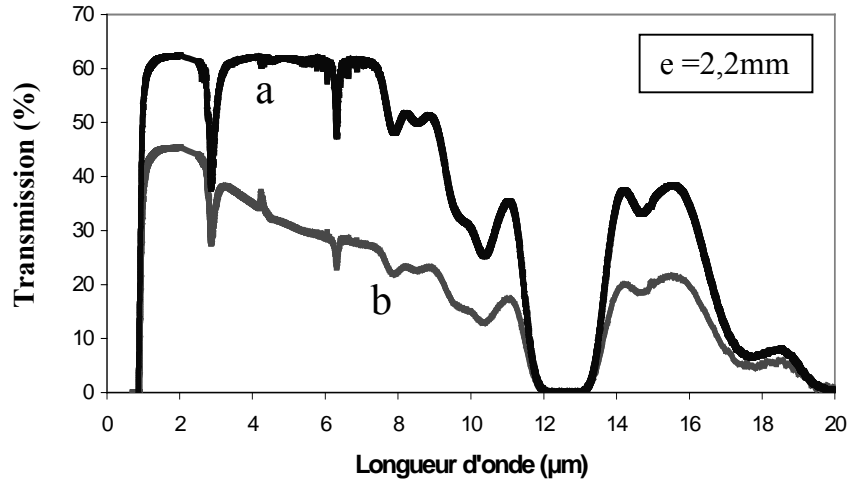


**Fig. IV.7. Absorption due aux transitions électroniques pour le verre  $73\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}7\text{CsCl}$  recuit à 280°C pour différentes durées de traitement**

### 3.3 $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuI}$

Les verres sélectionnés lors de l'étude du diagramme vitreux ont subi un traitement thermique de 10 à 20°C au-dessus de  $T_g$  selon des périodes variant de 1 à 5 heures. Nous observons que des faibles temps de recuit provoquent un très léger décalage du début de transmission et de fortes pertes de transmission vers les grandes longueurs d'onde

(figure IV.8). Ces pertes de transmission, uniquement relevées pour des verres céramisés et quelle que soit la composition traitée, augmentent à partir d'une longueur d'onde de  $2\mu m$ .



**Fig. IV.8. Courbe de transmission du verre de composition  $60GeSe_2-30Sb_2Se_3-10CuCl$  avant (a) et après céramisation à  $260^\circ C$  pendant 1h (b)**

Ces pertes de transmission sont similaires à celles observées dans des semi-conducteurs III-V de type GaSb [6]. Les pertes de transmission sont ici provoquées par la présence de porteurs de charge libre, qui peuvent être modélisées par la théorie de Drude-Zener :

$$\alpha_{FCA} = \left( \frac{e^2}{4\pi^2 c^3 m_0^2 \epsilon_0} \right) \left( \frac{1}{n(m^*/m_0)^2} \right) \left( \frac{\lambda^2}{\mu} \right) N = S \lambda^2 N \quad (\text{Rel.IV.2})$$

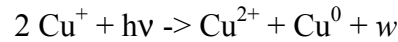
$\alpha_{FCA}$  est le coefficient d'absorption des porteurs libres,  $m^*$  leur masse effective,  $\mu$  leur mobilité,  $N$  leur concentration,  $n$  est l'indice de réfraction,  $\lambda$  la longueur d'onde incidente et  $S$  une constante. Selon les principes de la mécanique quantique, il existe diverses valeurs de l'exposant de la longueur d'onde, liées aux mécanismes de perte dominants. La collision avec la matrice du semi-conducteur résulte dans des pertes par phonons acoustiques qui mènent à une augmentation de l'absorption fonction de  $\lambda^{1,5}$ . Les pertes dues aux phonons optiques sont fonction de  $\lambda^{2,5}$  tandis que les pertes dues aux impuretés provoquent une dépendance à  $\lambda^3$  ou  $\lambda^{3,5}$ . En général ces trois modes de perte sont présents et l'on peut alors écrire le coefficient d'absorption :

$$\alpha_{FCA} = S(A\lambda^{1,5} + B\lambda^{2,5} + C\lambda^3) \quad (\text{Rel.IV.3})$$

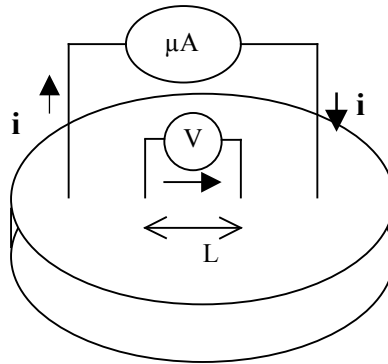
A, B et C sont des paramètres de fit.

Bien qu'un décalage du début de transmission caractéristique d'une diffusion de nanocristaux soit visible sur les courbes de transmission, aucun cristal de taille nanométrique n'a pu être observé au microscope électronique à balayage.

Nous avons supposé que le cuivre se trouve dans la configuration d10 et que les cations  $Cu^+$  s'insèrent dans les sites tétraédriques de la matrice vitreuse, la présence d'entités  $Se^-$  jouerait en conséquence le rôle de contre-anion dans la matrice vitreuse. Toutefois, il est connu que la configuration  $Cu^+$  est instable et montre une forte tendance à la dismutation. Ce phénomène de dismutation est connu dans les verres de silice pour lesquels le cuivre monovalent obtenu par addition de  $Cu_2O$  se dismute par radiation selon [7] :



Dans le but de déterminer si les vitrocéramiques obtenues ont des propriétés semi-conductrices par formation de nanoparticules métalliques  $Cu^0$ , des mesures de conductivité électrique ont été effectuées sur des échantillons céramisés et non-céramisés. Ces mesures ont été réalisées à l'IETR de l'Université de Rennes par la méthode dite des 'quatre points'. Le principe de cette technique consiste à faire passer un courant continu dans l'échantillon à l'aide d'une source de courant et à mesurer sur deux autres contacts la différence de potentiel par multimètre (figure IV.9).



**Fig. IV.9. Mesure de la conductivité électrique par méthode des 'quatre points'**

L'appareil utilisé ne permet pas de déterminer précisément des résistances supérieures à  $10^7 \Omega.cm$ . La résistance calculée est proche de  $10^9 \Omega.cm$  pour des échantillons céramisés ; cette valeur très élevée reste cependant conforme aux verres de chalcogénures. Nous ne sommes donc pas en présence d'une vitrocéramique semi-conductrice.

Il existe des centaines de publications traitant de l'emploi de la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) sur le cuivre en solution, solide et verre. Les composés  $\text{GeSe}_2$  et le  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  étant diamagnétiques, la présence d'ions paramagnétiques  $\text{Cu}^{2+}$  rendrait l'ensemble paramagnétique. Les tests n'ont pas permis de détecter une réponse paramagnétique, que ce soit pour le verre de base ou les échantillons céramisés. Le  $\text{Cu}^+$  (d10) n'a pas de signal en RPE, tandis que l'ion paramagnétique  $\text{Cu}^{2+}$  (d9) montre des variations de spectre RPE ; nous pouvons donc supposer que le cuivre se trouvant majoritairement sous le degré d'oxydation I dans la matrice vitreuse, engendre ses pertes de transmission lors de son excitation à certaines longueurs d'onde.

## 4 Etude thermodynamique du verre 60 $\text{GeSe}_2$ -30 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ -10 $\text{RbI}$

### 4.1 Méthode isotherme

Johnson, Mhel [8] et Avrami [9] ont mis en équation les cinétiques de changement de phases. Il est ainsi possible de déterminer la fraction cristallisée d'un verre en fonction du temps à partir de l'équation suivante :

$$x = 1 - \exp(-kt)^n \quad (\text{Rel.IV.4})$$

x : fraction cristallisée au temps t

n : exposant d'Avrami

k : constante suivant une loi de type Arrhénius ( $\text{s}^{-1}$ ) à une température donnée selon

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Rel.IV.5})$$

avec  $k_0$  : facteur de fréquence ( $\text{s}^{-1}$ ) ;  $E_a$  : énergie d'activation du phénomène de cristallisation ( $\text{J.mol}^{-1}$ ) ; R : constante des gaz parfaits ; T : température (K).

La valeur de l'exposant d'Avrami (n) est directement liée au type de croissance cristalline : mono, bi- ou tridimensionnelle. Cette croissance peut s'effectuer par l'interface verre/cristal ou par diffusion. [10].

Cependant, cette hypothèse est applicable dans le cas de cristallisations isothermes pour lesquelles les vitesses de nucléation et croissance sont indépendantes du temps. Cette théorie reste acceptable dans des domaines de température restreints en première approximation [11]. La suite logique veut que la première étude consiste en une étude de cinétique de cristallisation par méthode isotherme. Par la suite, les calculs par méthode non isotherme devraient corroborer les résultats obtenus.

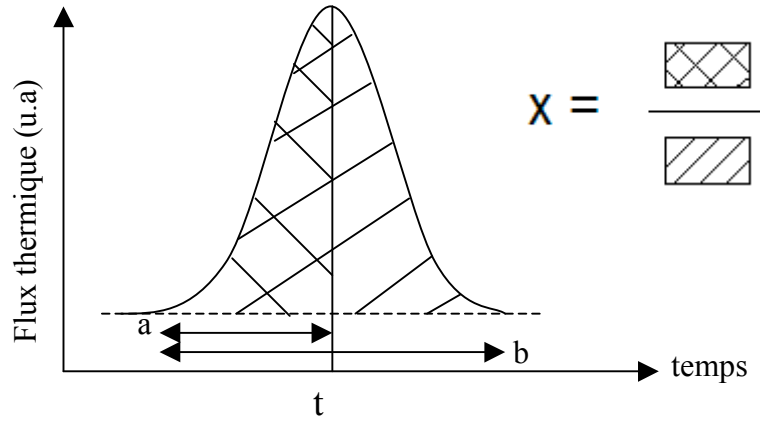
En prenant deux fois le logarithme et en remaniant l'expression IV.4 on obtient :

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln t \quad (\text{Rel.IV.6})$$

ainsi

$$\frac{d[\ln(\ln(1-x))]}{d \ln t} = n \quad (\text{Rel.IV.7})$$

Selon l'approximation de Borchardt [12-13], il est possible de déterminer la fraction cristallisée au temps  $t$  en tenant compte du rapport entre la fraction de la surface du pic obtenue à cet instant  $t$  et la surface totale du pic de cristallisation. Ce rapport est présenté à la figure IV.10.



**Fig. IV.10. Détermination de la fraction cristallisée au temps  $t$  par méthode isotherme.**

La pente  $n$  obtenue en traçant  $\ln[-\ln(1-x)]$  en fonction de  $\ln(t)$  représente le coefficient d'Avrami;  $k$ , ordonnée à l'origine, est le taux global de la réaction.

La méthode isotherme permet de calculer l'énergie d'activation  $E_a$  à partir du logarithme népérien de l'équation IV.5. On obtient alors la relation :

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Rel.IV.8})$$

Il est ainsi possible de déterminer l'énergie d'activation de la cristallisation en reportant  $\ln k$  en fonction de  $1/T$ .

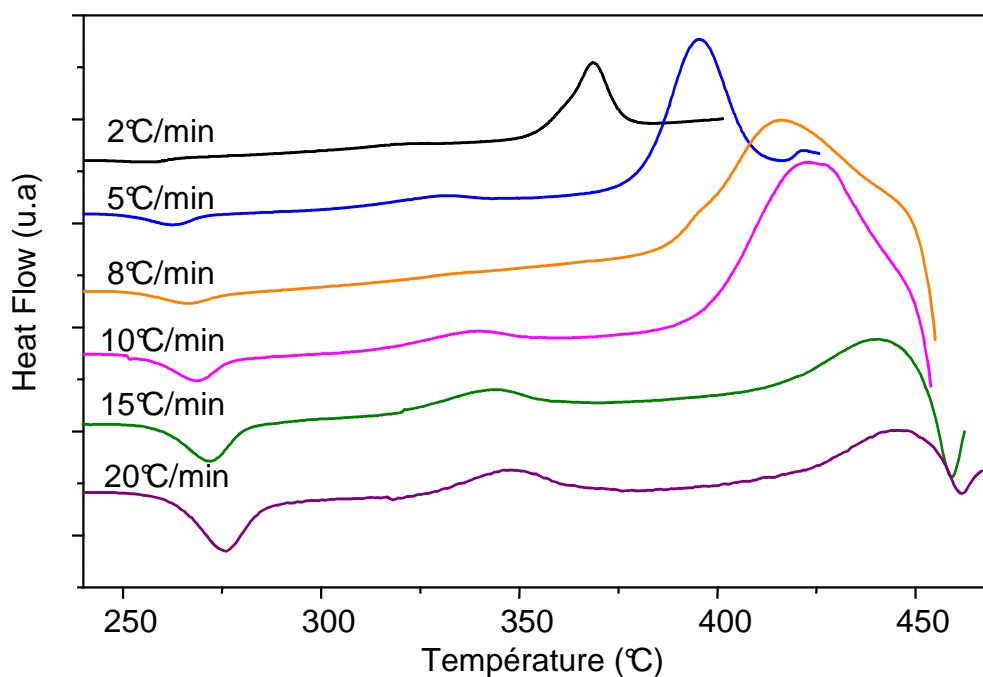
La thermodynamique de cristallisation de diverses compositions présentées dans le chapitre III a été étudiée. Dans cette partie, le verre  $60GeSe_2-30Sb_2Se_3-10RbI$  (RbI 1) est sélectionné pour cette étude en raison de son aptitude à la cristallisation contrôlée. Afin de réaliser les études thermodynamiques, 10 mg de poudre de chaque échantillon sont placés dans un creuset en aluminium. Les nacelles contenant le verre RbI-1 ont été recuites à des températures fixes comprises entre  $310^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  durant 1 heure. Le flux thermique est enregistré en fonction du temps. Ces expériences ne nous ont pas permis de déduire précisément l'énergie d'activation du verre RbI-1 puisque la présence simultanée de deux pics de cristallisation ont été observés sur les thermogrammes. Une déconvolution de ces deux pics

serait nécessaire au calcul de l'énergie d'activation. Cependant, la génération d'une première phase cristallisée modifie forcément les paramètres de nucléation de la seconde. Nous avons donc opté pour la méthode non isotherme afin de déterminer l'énergie d'activation et le coefficient d'Avrami.

## 4.2 Méthode non isotherme

### 4.2.1 Thermogrammes

Afin de déterminer la fraction cristallisée du verre, des nacelles d'alumine contenant 10 mg de verre ont été chauffées selon différentes lois de chauffe comprises entre 2 et 20°C/min. Cette méthode nécessite la présence d'un pic exothermique de cristallisation sur les thermogrammes et d'un recouvrement de ceux-ci à chaque rampe utilisée. Les thermogrammes obtenus sont présentés à la figure IV.11.



**Fig. IV.11. Courbes DSC du verre RbI-1 pour différentes vitesses de montée en température**

On observe un décalage du pic de cristallisation vers les hautes températures en utilisant une vitesse de chauffe de plus en plus élevée.

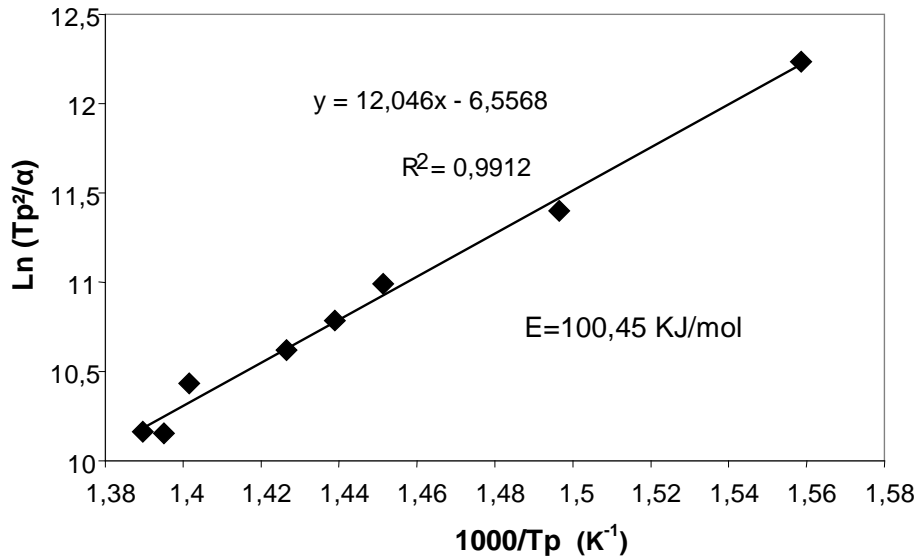


#### 4.2.2 Détermination de l'énergie d'activation

Nous avons utilisé les deux méthodes proposées par Chen [14] et Ozawa [15-16] afin de déterminer l'énergie d'activation  $E_a$  à partir des enregistrements de diagrammes DSC. Ces méthodes consistent à observer la variation du maximum du pic de cristallisation  $T_p$  en fonction des rampes de montée en température ( $\alpha$ ). Nous avons ainsi calculé une énergie d'activation  $E_a$  de 100,5 KJ/mol par la méthode de Chen et 111,5KJ/mol par la méthode d'Ozawa (figure IV.12 et IV.13).

Selon Chen :

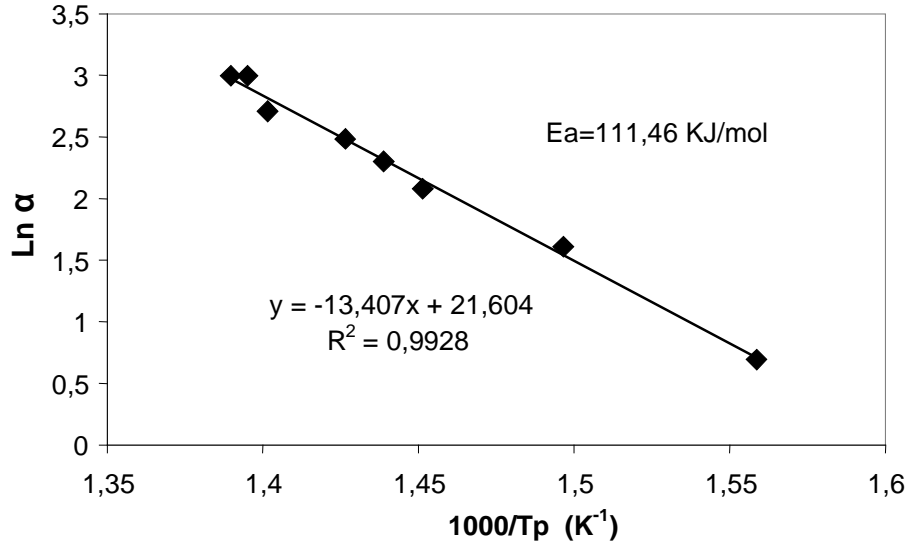
$$\frac{d\left(\ln Tp^2/\alpha\right)}{d\left(1/T\right)_x} = \frac{E}{R} \quad (\text{Rel.IV.9})$$



**Fig. IV.12. Détermination de l'énergie d'activation par la méthode de Chen pour le verre RbI-I**

Et selon la méthode d'Ozawa :

$$\frac{d(\ln \alpha)}{d\left(1/T\right)_x} = -\frac{E}{R} \quad (\text{Rel.IV.10})$$



**Fig. IV.13. Détermination de l'énergie d'activation du verre RbI-1 par la méthode d'Ozawa**

#### 4.2.3 Détermination de l'exposant d'Avrami

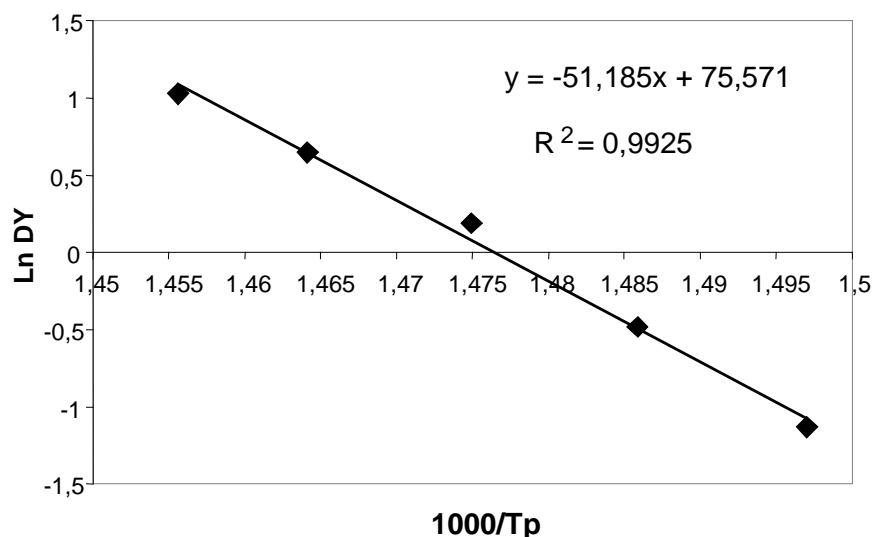
Ozawa s'est servi de l'approximation de Borchardt [13], selon laquelle il est possible d'évaluer la fraction cristallisée  $x$  à la température  $T$ , pour déterminer l'indice d'Avrami par la relation :

$$\frac{d[\ln(-\ln(1-x))]}{d\ln\alpha} = -n \quad (\text{Rel.IV.11})$$

La méthode du Piloyan est une méthode simple et rapide qui permet de déterminer l'exposant d'Avrami, pour des portions cristallisées inférieures à 30%, à partir d'un simple thermogramme [17]. Son expression est définie par :

$$d[Ln(\Delta Y)] = n \frac{E_a}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Rel.IV.12})$$

Ainsi en traçant l'évolution de  $\ln(\Delta Y)$  ( $\Delta Y$  : hauteur entre l'enveloppe du pic de cristallisation et la ligne de base) en fonction de  $1/T$ , pour une loi de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , et en connaissant l'énergie d'activation, il est possible de déterminer l'exposant d'Avrami (figure IV.14).



**Fig. IV.14. Détermination de l'exposant d'Avrami par la méthode de Piloyan pour le verre RbI-1**

Nous avons calculé l'exposant d'Avrami pour des températures allant de 390 à 414°C, suivant les énergies d'activation calculées précédemment. A partir de l'énergie d'activation déterminée par la méthode de Chen et Ozawa, l'exposant d'Avrami résultant est respectivement  $n=4,2$  et  $n=3,8$ .

Nous avons représenté les valeurs de l'exposant d'Avrami en fonction du taux de nucléation dans le tableau IV.1. Les valeurs déterminées précédemment nous permettent de conclure que la croissance cristalline s'effectue selon une croissance contrôlée par l'interface verre/cristal.

**Tableau IV.1. Coefficient d'Avrami en fonction du taux de croissance cristalline.**

Taux de nucléation	n (CCI*)	n (CCD*)
Croissant	$> 4$	$> 2,5$
Constant	4 (3D)	2 (1D)
Décroissant	$3 < n < 4$	$1,5 < n < 2,5$
Nul (nombre de nucléi constant)	3 (2D)	1,5

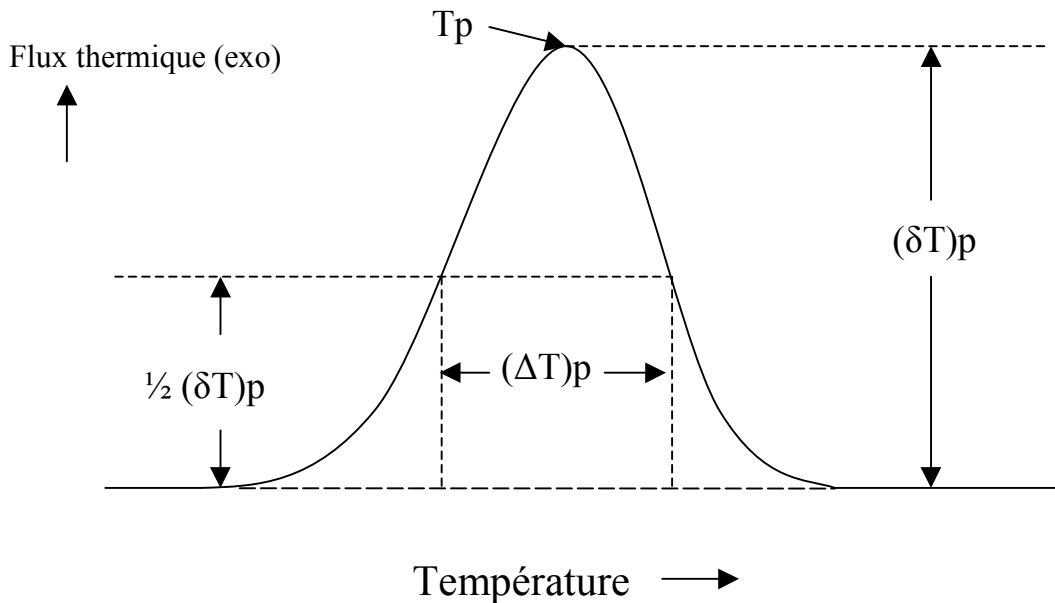
CCI\* : croissance cristalline contrôlée par l'interface

CCD\* : croissance cristalline contrôlée par diffusion

1D, 2D, 3D est le nombre de dimension de polymérisation

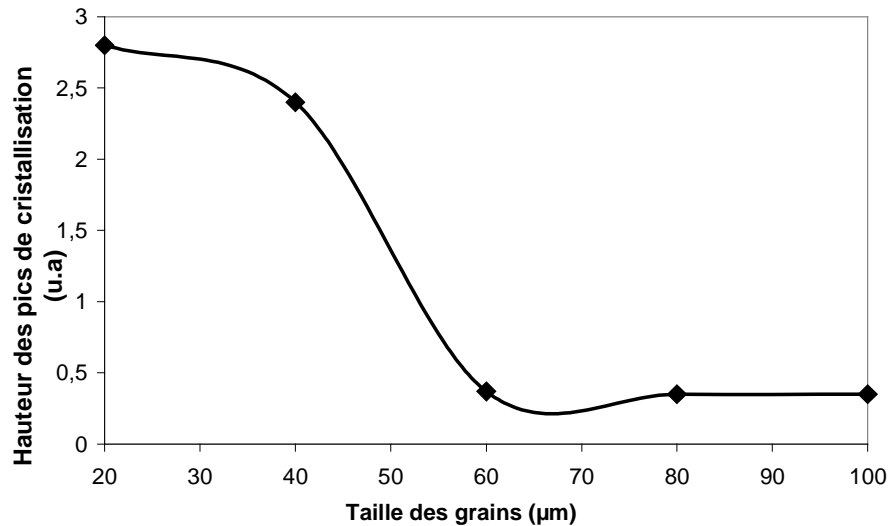
### 4.3 Différenciation de la cristallisation surfacique et volumique

Plusieurs phases ont cristallisé au cours des traitements thermiques. Il existe deux phénomènes de cristallisation possibles au sein d'une matrice vitreuse ; en surface ou dans le volume. Bien que les deux phénomènes se développent simultanément et de manière compétitive, l'un prend généralement le pas sur l'autre. Afin de déterminer lequel de ces deux phénomènes prédomine, nous avons utilisé la méthode décrite par Ray et al. [18] qui consiste à tracer  $(\delta T)_p$ , hauteur du pic de cristallisation (figure IV.15), en fonction de la taille moyenne des particules constituant l'échantillon. De fortes valeurs de  $(\delta T)_p$  obtenues pour une faible taille de grains impliquent un mode de cristallisation surfacique et de faibles valeurs impliquent un mode volumique.



**Fig. IV.15. Différents paramètres nécessaires à l'analyse d'un pic de cristallisation**

A partir d'un même échantillon de verre RbI-1, nous avons tamisé une poudre afin d'obtenir différentes classes de taille : inférieure à  $20\mu\text{m}$ , de 0 à 40, de 40 à 60, de 60 à 80 et supérieure à  $100\mu\text{m}$ . L'allure de la courbe (figure IV.16), présentant la hauteur des pics en fonction de la taille moyenne des grains, indique que le mode de cristallisation surfacique prédomine. En effet, nous constatons que plus les particules sont petites (surface spécifique plus importante), plus le pic de cristallisation (fonction du nombre de nucléi) est élevé.



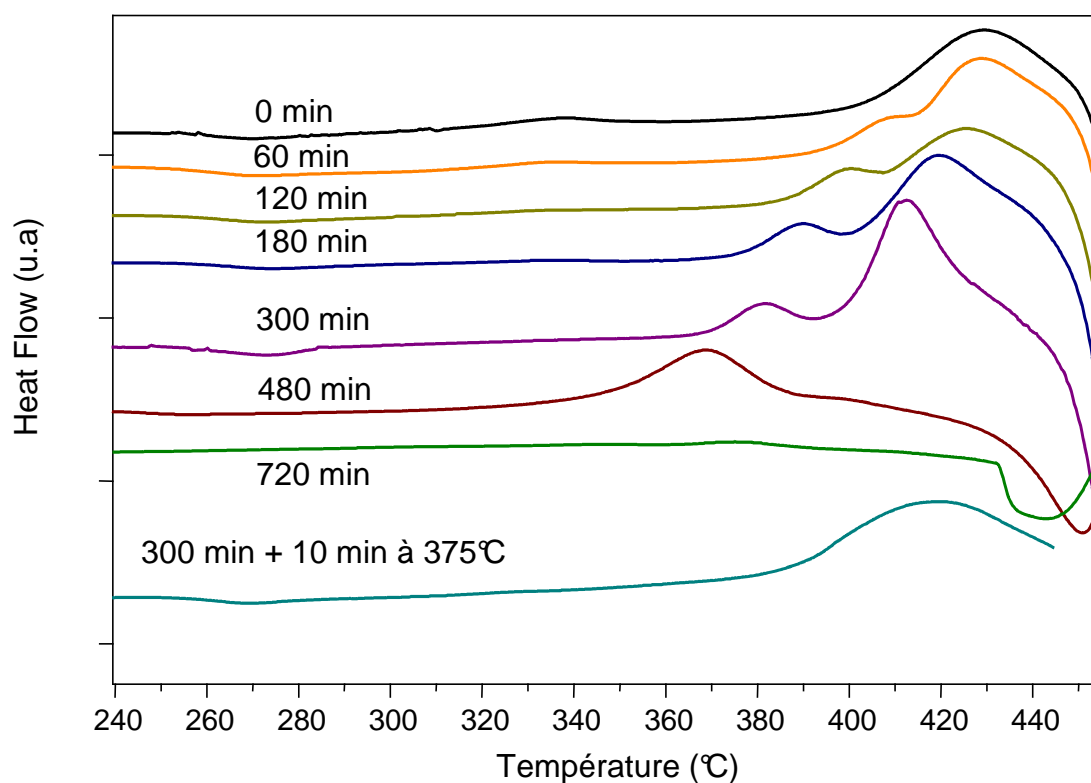
**Fig. IV.16.** *Courbe présentant la hauteur des pics de cristallisation obtenue par DSC en fonction de la taille des grains.*

La nucléation hétérogène en surface est principalement liée à la formation de nucléi d'une nouvelle phase. Si la nucléation débute en surface de l'échantillon, la cristallisation va se poursuivre de l'extérieur vers le centre de l'échantillon. Elle peut être expliquée par une diminution de la barrière thermodynamique de début de nucléation due aux dislocations présentes en surface et dans une moindre mesure au contact de l'air. Il est à noter que dans les verres d'oxydes, ce problème est évité en ajoutant des éléments (Ti ou Zr) favorisant la nucléation au sein du matériau en créant dans celui-ci des interfaces autres que la surface même du verre.

#### 4.4 Cristallisation contrôlée du verre $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{RbI}$

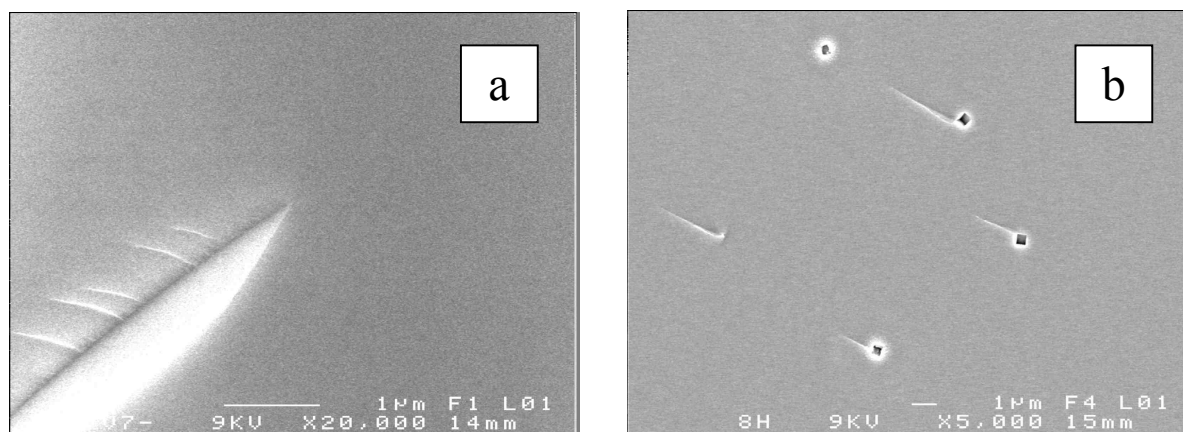
La méthodologie suivante a été utilisée pour optimiser les conditions de nucléation. Dans un premier temps, la méthode décrite ci-dessous consistera à déterminer le meilleur temps de nucléation à une température donnée. 10 mg du verre  $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{RbI}$  (RbI-1) sont recuits à une température choisie en fonction de nos expériences,  $290^\circ\text{C}$  pour cette étude, pendant différentes durées. Le verre refroidi est ensuite analysé par DSC en utilisant une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Les résultats sont rassemblés sur la figure IV.17. Nous constatons que le thermogramme du verre non recuit présente un large pic de cristallisation à  $395^\circ\text{C}$ . A partir de deux heures de traitement à  $290^\circ\text{C}$ , le pic de cristallisation principal se scinde en deux pics exothermiques. En augmentant le temps de recuit, le second pic de cristallisation se décale progressivement vers les basses températures tandis que la  $T_x$  du pic initial varie faiblement et la valeur du  $\Delta T$  à mi-hauteur diminue.

Nous pouvons observer qu'après 8 heures de recuit le second pic de cristallisation disparaît totalement. Ceci est probablement dû au fait que le composé associé au pic de cristallisation a complètement cristallisé. Après 12 heures de recuit, la  $T_g$  est indiscernable et nous constatons la disparition des pics de cristallisation. Le verre est donc totalement cristallisé (figure IV.17).



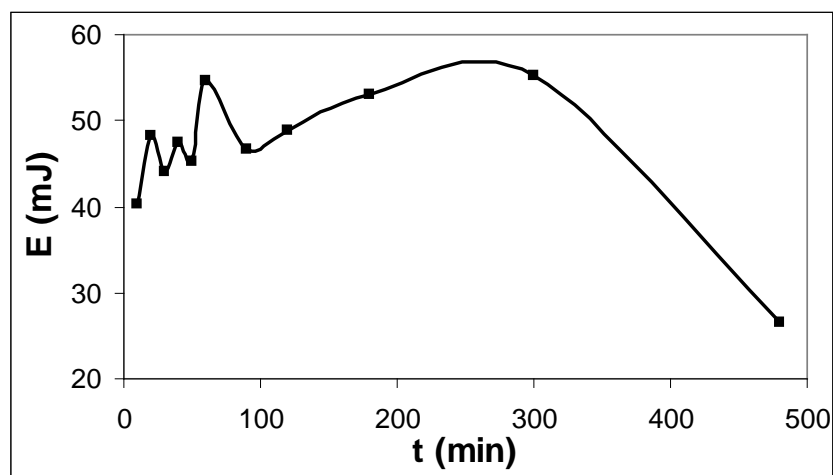
**Fig. IV.17. Courbes DSC du verre RbI-1 recuit à 290°C selon différents temps**

Selon les thermogrammes, un traitement thermique à 290°C durant 5 heures du verre permet une dissociation des deux pics de cristallisation tout en maintenant un  $\Delta T$  ( $T_g - T_x$ ) supérieur à 100°C. Les figures IV.18 présentent les images de verres recuits à 290°C durant 2 et 8 heures. Les images réalisées par MEB du verre recuit 2 heures à 290°C ne dévoilent aucune présence de cristaux. Les premiers cristaux sont observables au MEB après environ 3 heures de traitement thermique à 290°C. Il a été constaté que la densité de cristaux d'une taille avoisinant 200 nm augmente légèrement en fonction du temps de recuit sans importantes modifications de la taille.



**Fig. IV.18. Images MEB du verre RbI-1 recuit à 290°C durant 2h (a) et 8h (b)**

La hauteur du pic de cristallisation principal a été reporté en fonction du temps de recuit pour des traitements thermiques de 290°C sur la figure IV.19. Nous avons utilisé dans ce cas l'hypothèse limitative et grossière que la séparation des pics de cristallisation n'avait qu'une faible incidence sur la hauteur du pic de cristallisation principal. Cette courbe permet de déterminer le temps de traitement thermique adéquat à l'obtention d'une nucléation maximale. Le taux de nucléation atteint son maximum pour une durée de traitement thermique proche de 300 minutes.

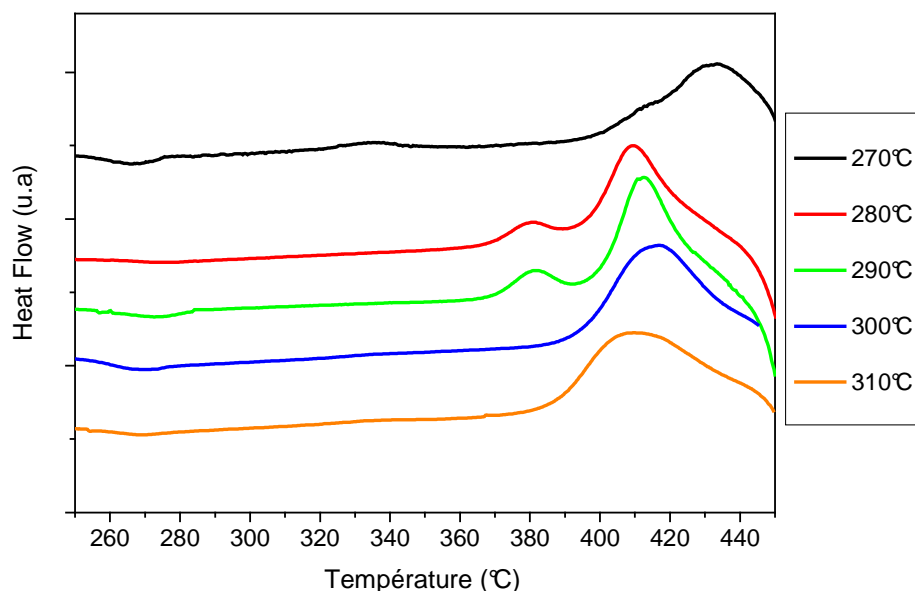


**Fig. IV.19. Hauteur du pic de cristallisation principale en fonction du temps de recuit à 290°C**

La méthode utilisée a donc démontré dans un premier temps qu'un traitement thermique de 5 heures à 290°C permet une nette division de deux pics de cristallisation et une nucléation maximale de la phase représentée par le pic de cristallisation principal.

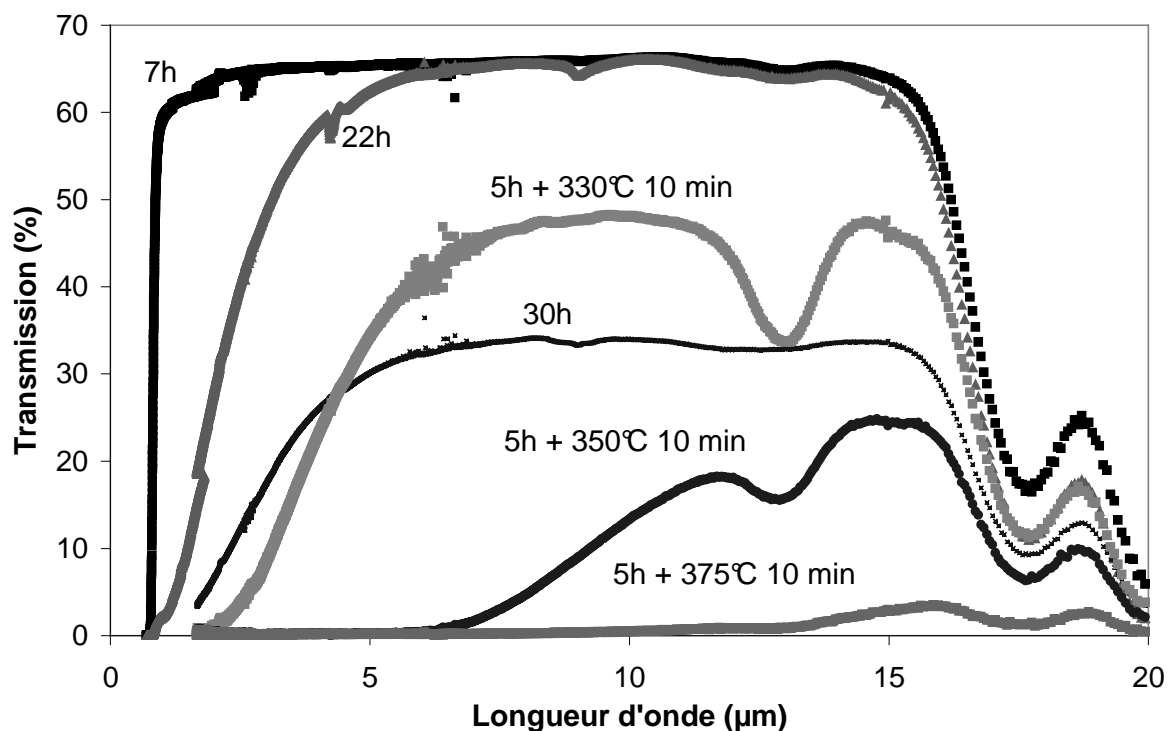


Afin de déterminer la température de traitement idéale, des traitements thermiques de 5h ont été effectués à différentes températures. Les thermogrammes obtenus sont présentés à la figure IV.20. Nous constatons que la hauteur du pic de cristallisation est maximale à une température de 290°C.



**Fig. IV.20. Courbes DSC du verre RbI-1 traité thermiquement 5h à différentes températures**

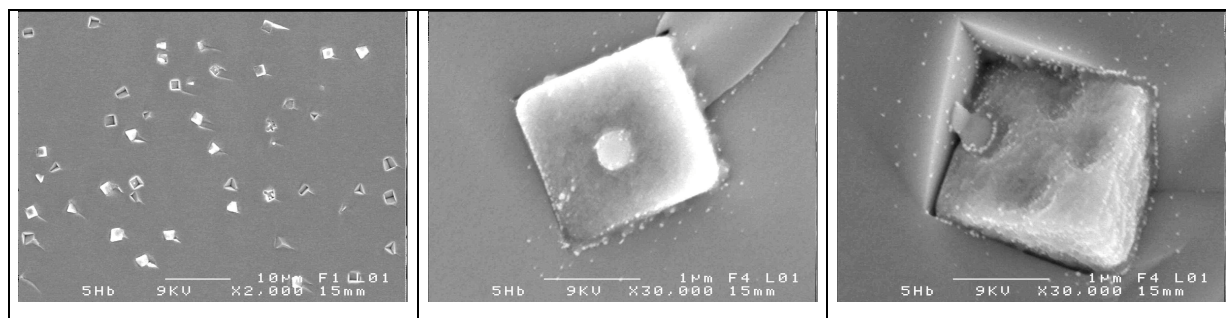
Afin de relier les thermogrammes de poudres aux échantillons massifs, nous avons réalisé des traitements thermiques d'échantillons de 2mm d'épaisseur à 290°C pendant des durées similaires. Des vitrocéramiques transparentes dans l'infrarouge et présentant un faible décalage du band-gap optique dans les courtes longueurs d'onde ont été obtenues après traitement thermique d'échantillons massifs de verre à 290°C durant 22 et 30 heures (figure IV.21). Ces résultats sont en contradiction avec les thermogrammes réalisés sur des poudres. Nous avons observé précédemment sur les verres contenant du CsI qu'une cristallisation superficielle de  $\text{GeSe}_2$  et  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  se produit en surface. Les poudres utilisées pour les DSC présentent une surface spécifique importante qui favorise fortement le phénomène de cristallisation de ces deux phases, ce qui explique la diminution de la hauteur du pic de cristallisation et par conséquent la disparition de la  $T_g$ .



**Fig. IV.21. Courbes de transmission du verre RbI-1 suite aux traitements thermiques à 290°C ( $e=2\text{mm}$ )**

Un échantillon de verre a été recuit à 290°C durant 5 heures puis directement introduit dans un second four 10 minutes à 375°C, température maximale du premier pic de cristallisation. Le but est de créer une nucléation maximale de la phase du premier pic de cristallisation au sein de la matrice vitreuse puis de faire croître rapidement ces germes. Ceci est rendu possible par le décalage des deux pics de cristallisation après 5 heures de recuit.

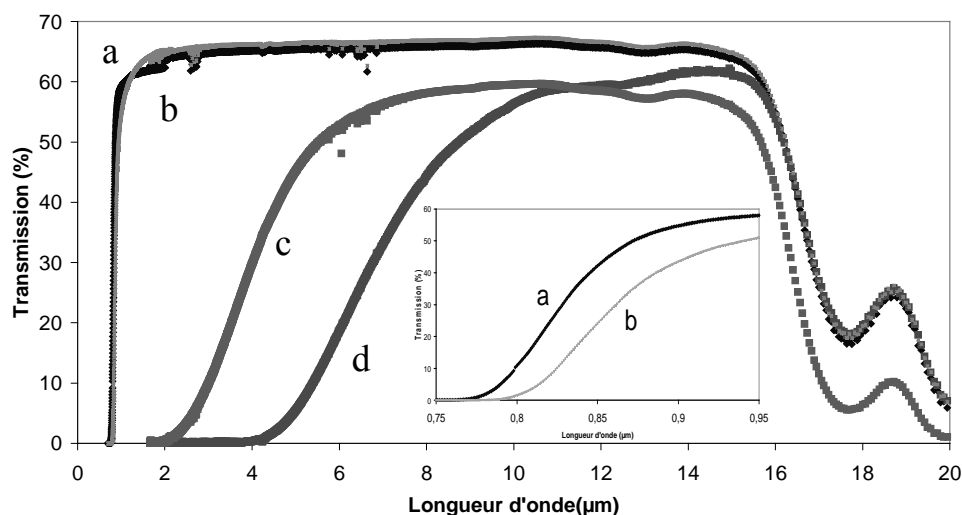
Le verre traité 5 heures à 290°C puis 10 minutes à 375°C montre une forte présence de cristaux cubiques ayant une taille voisine de 1 μm, qui présentent eux-mêmes différentes morphologies (figure IV.22) et la présence de quelques cristaux de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Selon la théorie de Hendy (chapitre II), l'importante différence d'indice de réfraction entre le verre de base ( $n=2,6$ ) et des cristaux de RbI ( $n=1,6$ ), crée une forte diffusion Rayleigh. Aussi, afin d'éviter des pertes de transmission significatives par diffusion de cristaux de RbI, la génération de cristaux de taille supérieure au micron est rendue impossible. Suite à ce traitement le pic de cristallisation secondaire a totalement disparu du thermogramme DSC, un large pic de cristallisation étant observé. La phase cristallisée est donc liée au pic de cristallisation présent à basse température.



**Fig. IV.22. Images MEB du verre RbI 1 traité thermiquement 5 heures à 290°C puis 10 minutes à 375°C**

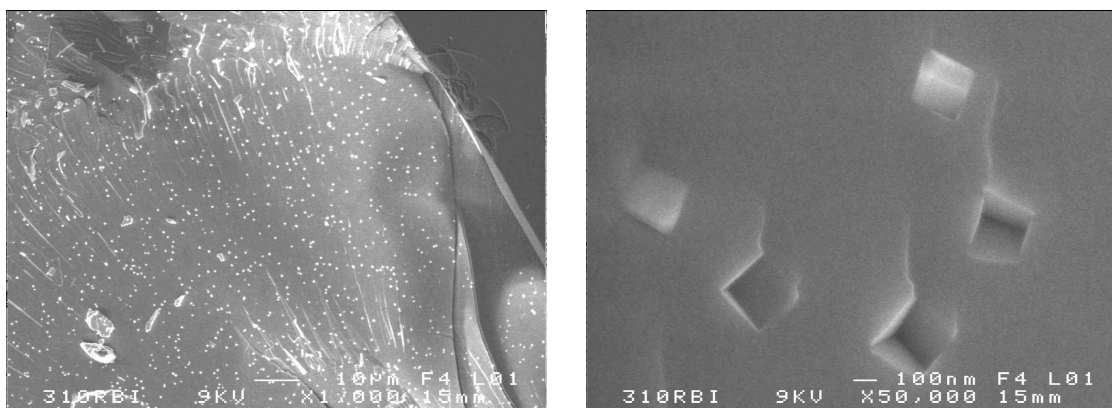
Les cristaux observés au MEB, de symétrie cubique parfaite, exposent en totalité une forme de sous-structure représentée par un carré central ou quatre carrés répartis au centre des faces. La structure et les phases générées au sein de ces cristaux seront discutées ultérieurement.

Une seconde technique consistant à chauffer progressivement l'échantillon selon une vitesse de chauffe prédéterminée a conduit à la fabrication de nouvelles vitrocéramiques. En effet, nous avons observé un phénomène de nucléation-croissance à partir d'une rampe de montée en température constante de 1°C/min sur le verre RbI-1. Les verres ont été recuits jusqu'à diverses températures afin d'étudier l'évolution de la transmission en fonction de la taille des cristaux. Nous observons sur la figure IV.23 que des traitements thermiques effectués à haute température provoquent un décalage du début de transmission supérieur par accroissement de la taille des cristaux (inférieurs au micron) et une diminution de la transmission maximale par génération d'une cristallisation surfacique (amas de cristaux supérieurs au micron).



**Fig. IV.23. Courbes de transmission du verre RbI-1(a) et des vitrocéramiques obtenues par traitements thermiques à 1°C/min jusqu'à : b-310°C, c- 330°C, d-370°C (e=2mm)**

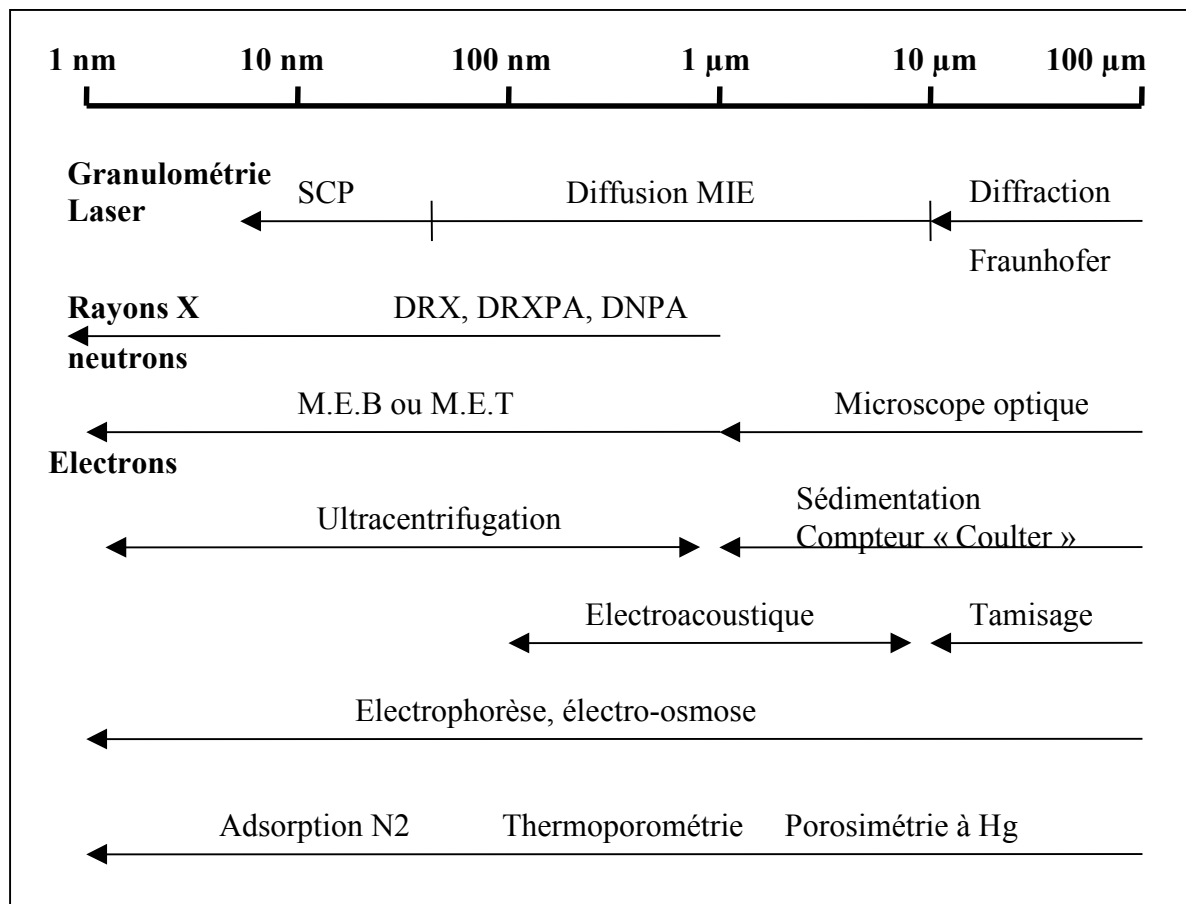
Nous observons qu'un recuit à 1°C/min jusqu'à 310°C génère des cristaux de taille (200 nm) et de répartition homogène (figure IV.24). Cette même procédure permet l'obtention de tailles de cristaux de 400 et 500 nm, en chauffant jusqu'à des températures respectives de 330°C et 370°C. Un traitement thermique jusqu'à 400°C conduit à l'opacité totale dans l'infrarouge par cristallisation complète du réseau vitreux. A cette température les cristaux cubiques observés demeurent stables en taille (500nm). La diminution de matière juxtaposant le cristal explique la diminution de croissance cristalline au cours du temps.



**Fig. IV.24. Images MEB du verre RbI-1 recuit à 1°C/min jusqu'à 310°C**

## 4.5 Caractérisation des phases cristallisées

Les diverses méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation de particules de tailles variées sont représentées sur la figure IV.25.

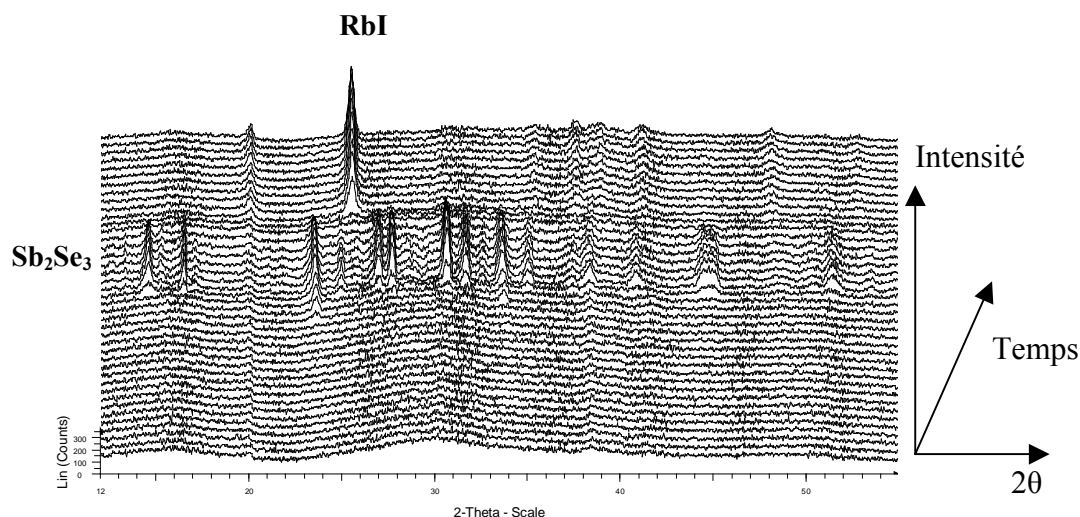


**Fig. IV.25. Récapitulatif des méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation de particules**

### 4.5.1 Diffraction RX

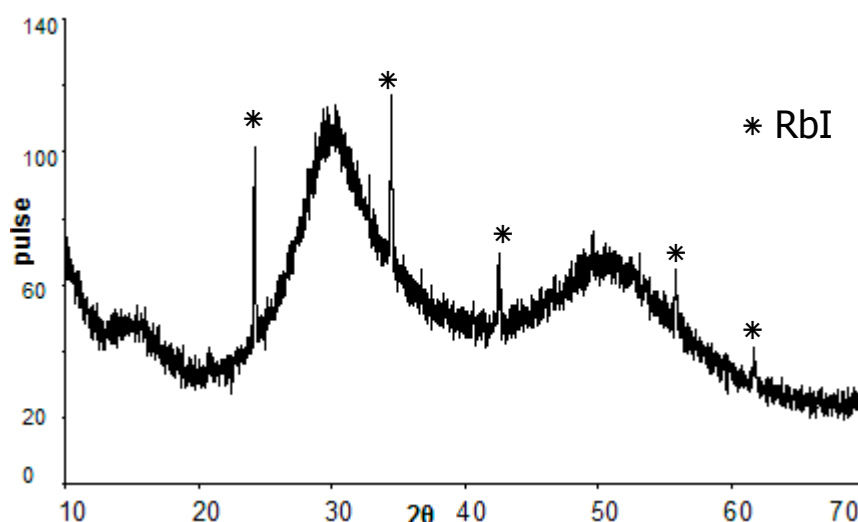
La détermination de la nature des phases cristallisées par analyse aux rayons X n'a été possible que dans le cas d'échantillons possédant un taux de cristallisation élevé. La diffraction X longue durée de vitrocéramiques contenant des cristaux de 100 à 200 nm présente des halos vitreux caractéristiques de l'état vitreux. Cette technique d'analyse permet difficilement de mettre en évidence des pics caractéristiques de phase cristalline dans nos vitrocéramiques.

Des études de diffraction X en fonction de la température ont été réalisées sur des poudres finement broyées du verre RbI-1 en chauffant de  $20^\circ\text{C}$  à  $600^\circ\text{C}$ . Le relevé des diagrammes RX a été effectué tous les  $20^\circ\text{C}$  pendant 45 minutes (figure IV.26). L'analyse de l'évolution des pics de cristallisation nous a permis de déterminer que les premières phases cristallisées apparaissant à  $340^\circ\text{C}$  sont des phases caractéristiques du  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  tandis que les pics apparaissant à des températures supérieures à  $450^\circ\text{C}$  sont associées à la phase RbI.



**Fig. IV.26. Diagramme RX du verre  $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{RbI}$  chauffé de  $20^\circ\text{C}$  à  $600^\circ\text{C}$  tous les  $20^\circ\text{C}$  pendant 45 minutes**

Les fortes surfaces spécifiques liées à l'utilisation de poudres conduit à la cristallisation surfacique de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  pour de basses températures, structure triangulaire intégrée dans le réseau apériodique. A plus haute température, la mobilité des ions  $\text{Rb}^+$  est facilitée à travers le squelette vitreux menant à une rapide croissance cristalline de particules ioniques de RbI. Afin d'étudier la nature de phases cristallisées de l'ordre de 500 nm, des échantillons massifs du verre  $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{RbI}$  ont été recuits avec une rampe de montée en température de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $350^\circ\text{C}$ . Aucune cristallisation surfacique n'a été observée. L'analyse des pics de diffraction démontre que les cristaux générés au sein de la matrice vitreuse sont des cristaux de RbI (figure IV.27).



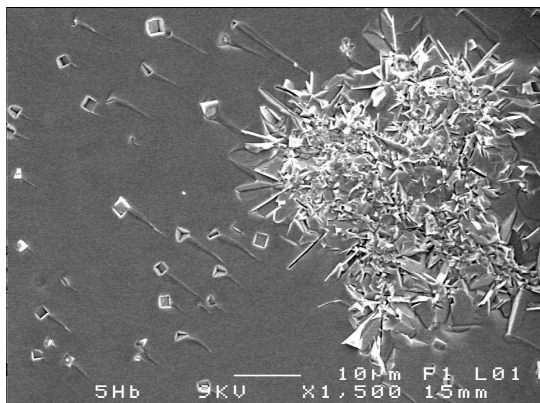
**Fig. IV.27. Diagramme RX du verre  $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{RbI}$  recuit à  $1^\circ\text{C/min}$  jusqu'à  $350^\circ\text{C}$ .**

Cette étude a permis de déterminer par analyse de poudres et d'échantillons massifs que la cristallisation des phases de RbI s'effectue de manière homogène dans le verre. De plus, nous pouvons supposer que la vitesse de croissance cristalline de la phase cristallisée RbI est contrôlée par la vitesse de diffusion des ions alcalins non pontant dans la structure. La phase cristallisée  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  est régie par la thermodynamique, afin d'atteindre une stabilité maximale.

#### 4.5.2 MEB

L'observation de ces vitrocéramiques au MEB, nécessite la métallisation de l'échantillon de verre pour le rendre conducteur. Comme précédemment, une fine couche d'or-palladium est déposée par évaporation sous vide sur le matériau. Dans le but d'observer la cristallisation en surface et dans la globalité du verre, des craquelures sont réalisées directement sur la surface de l'échantillon.

Le verre  $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{RbI}$  recuit à  $290^\circ\text{C}$  durant 5 heures puis 10 minutes à  $375^\circ\text{C}$  possède une taille de cristaux supérieure à  $1\mu\text{m}$  analysable par EDS. L'analyse de composition par EDS a dévoilé que les cristaux sont en globalité des cristaux de RbI avec une faible teneur en germanium, tandis que les larges phases cristallisées en très faible proportion sont des phases  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (figure IV.28), confirmant les résultats obtenus par RX.



**Fig. IV.28. Image MEB du verre RbI 1 recuit selon différentes durées**

Nous avons émis l'hypothèse que les phases cristallisées centrales sont des sous-structures constituées uniquement de RbI. Tandis que la phase principale constituant l'enveloppe est composée de RbI et de Ge. En expulsant progressivement le germanium l'avoisinant, les cristaux de RbI recherchent un maximum de stabilité. Afin de vérifier les hypothèses formulées, un profil chimique des phases cristallisées à l'aide d'une analyse RAMAN est en cours de réalisation.

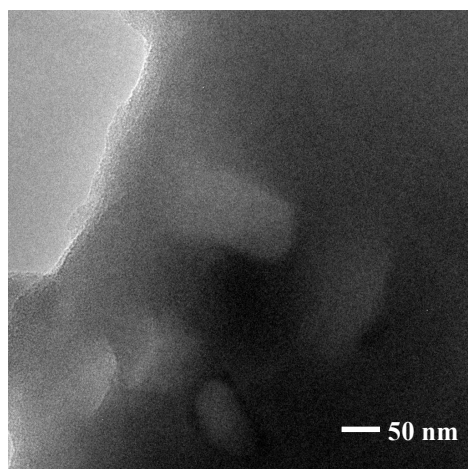
#### 4.5.3 MET

L'observation au microscope électronique à transmission nécessite une préparation spécifique des échantillons. Deux méthodes sont possibles ; la première consiste à obtenir un échantillon ayant deux surfaces parallèles et de faible épaisseur (environ  $100\mu\text{m}$ ). La seconde méthode consiste à broyer l'échantillon et à le diluer dans de l'éthanol. Les échantillons de verre en notre possession sont très fragiles, leur faible épaisseur rendant difficile leur polissage. Nous avons donc utilisé la seconde méthode en broyant les vitrocéramiques obtenues.

L'étude réalisée au microscope électronique à transmission à l'Institut des Matériaux de Nantes ne nous a pas permis de déterminer les différentes phases présentes dans les cristaux. Du fait d'une forte différence de coefficient de dilatation thermique entre le verre de base  $\text{Ge-Sb-Se}$  ( $16.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et les cristaux de RbI ( $39.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), le rapide refroidissement de la température de céramisation vers la température ambiante provoque une importante rétraction des cristaux par rapport à la matrice vitreuse l'entourant, ce qui diminue en conséquence les liens les unissant. La préparation des échantillons qui nécessitent de broyer finement le verre,



brise les cristaux et rend seulement observable la place laissée vacante par ceux-ci (figure IV.29).



***Fig. IV.29. Image MET du verre RbI 1 recuit à 1°C/min jusqu'à 310°C***

## 5 Propriétés thermo-mécaniques

Les propriétés thermomécaniques des vitrocéramiques obtenues après traitement thermique ont systématiquement été étudiées. Les méthodes de caractérisation ainsi que les conditions expérimentales ont été décrites précédemment au chapitre II.

Le tableau IV.2 présente l'évolution des caractéristiques mécaniques du verre  $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{RbI}$  et des vitrocéramiques obtenues en chauffant le verre de base à  $1^\circ\text{C/min}$  jusqu'à  $310^\circ\text{C}$  (VC 1),  $370^\circ\text{C}$  (VC 2),  $400^\circ\text{C}$  (VC 3).

**Tableau IV.2. récapitulatif des propriétés mécaniques du verre  $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{RbI}$  et des vitrocéramiques**

	Verre de base	VC 1	VC 2	VC 3
descriptif	verre	vitrocéramique	vitrocéramique	vitrocéramique
Recuit à $1^\circ\text{C/min}$ jusqu'à	----	$310^\circ\text{C}$	$370^\circ\text{C}$	$400^\circ\text{C}$
Taille des cristaux (nm)	0	150	300	400
Dureté ( $\text{Kg/mm}^2$ )	139	135	134	127
Ténacité ( $\text{Mpa}\cdot\text{mm}^{1/2}$ )	0,13	0,18	0,19	Pas de fissures
$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	4,82	4,82	4,77	4,84
Module d'Young E (GPa)	19,5	18,4	18,2	21,7
$\alpha$ ( $10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$ )	18	17,4	16,6	14,4

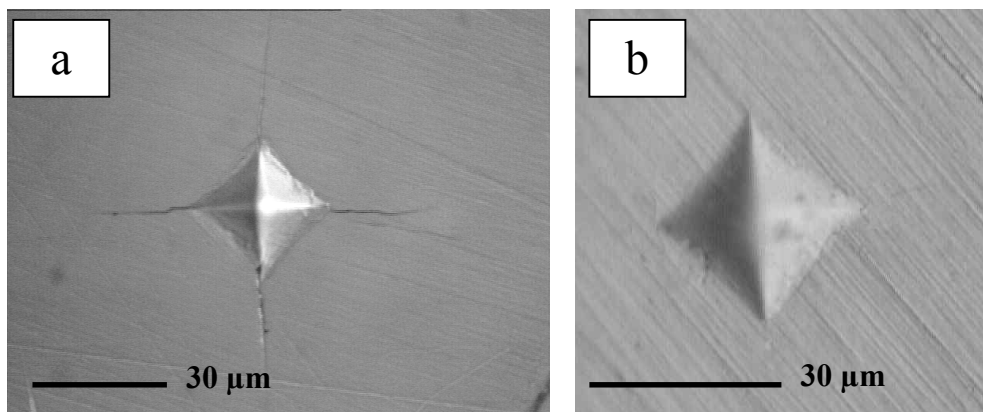
### 5.1 Dureté Vickers

D'une façon générale, un recuit à haute température favorise la croissance cristalline, conduisant à une augmentation rapide de la taille des cristaux. Nous constatons alors une diminution progressive de la dureté. Nous avons remarqué qu'une montée en température de  $1^\circ\text{C/min}$  jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ , de ce verre ou tout autre verre à base de Ge-Sb-Se ayant une  $T_g$  proche de  $250^\circ\text{C}$ , provoque une cristallisation en surface de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  et/ou de cristaux de  $\text{GeSe}_2$ . La génération de ces cristaux en surface provoque une diminution plus ou moins importante de la transmission dans l'infrarouge selon l'épaisseur de verre cristallisée et une

légère diminution de dureté. Cette diminution s'explique sans doute par un réseau vitreux de moins en moins rigide lié à une nucléation de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  et par l'enrichissement relatif en cristaux de RbI de faible dureté.

## 5.2 Ténacité

Les expériences montrent qu'il est nécessaire d'obtenir un fort pourcentage de volume cristallisé de RbI pour permettre une augmentation significative de la résistance à la propagation des fissures surfaciques. Les cristaux de RbI, à partir d'une certaine taille et d'un certain volume cristallisé, semblent jouer le rôle d'obstacles efficaces en stoppant les fissures ou en créant un émoussement de celles-ci par ramification à l'interface verre / cristal. Il en résulte une meilleure résistance aux chocs thermiques. La meilleure résistance est obtenue par cristallisation surfacique à haute température de cristaux de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  et/ou de cristaux de  $\text{GeSe}_2$  qui altèrent cependant fortement la transmission infrarouge (figure IV.30).



**Fig. IV.30. Essais d'indentation pour une charge de 100g appliquée 5 secondes sur le verre  $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{RbI}$  (a) et sur la vitrocéramique ( $1^\circ\text{C/min}$  jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ ) (b)**

## 5.3 Coefficient de dilatation

Le coefficient de dilatation du cristal RbI est de  $39 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  tandis que celui du verre de base est de  $19,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Ce coefficient diminue jusqu'à  $17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour la vitrocéramique. Paradoxalement, ce paramètre diminue lorsque les cristaux augmentent en taille et en nombre. Nous savons que les verres constitués uniquement de Ge-Sb-Se ont des coefficients de dilatation proches de  $16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . L'expulsion de l'iode du réseau vitreux lors

de la cristallisation engendre un retour vers une matrice vitreuse Ge-Sb-Se dont le coefficient de dilatation prédomine.

## 5.4 Conductivité thermique

La capacité d'un matériau à évacuer la chaleur est un facteur primordial pour évaluer sa résistance aux chocs thermiques. Un verre accroît sa résistance aux chocs thermiques par augmentation de sa conductivité thermique et par diminution de son coefficient de dilatation. Nous avons donc calculé la conductivité des verres et vitrocéramiques du système GeSe<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-RbI. Il est possible d'accéder à la conductivité thermique  $\lambda_l$  (T) à partir de la diffusivité thermique via la formule suivante :

$$\lambda_l (T) = a(T) r (T) C_p(T) \quad (\text{Rel.IV.13})$$

$a(T)$  est la diffusivité thermique (cm<sup>2</sup>/s)

$r (T)$  est la masse spécifique (g/cm<sup>3</sup>)

$C_p(T)$  est la chaleur spécifique (J/gK)

### 5.4.1 Diffusion par méthode Flash

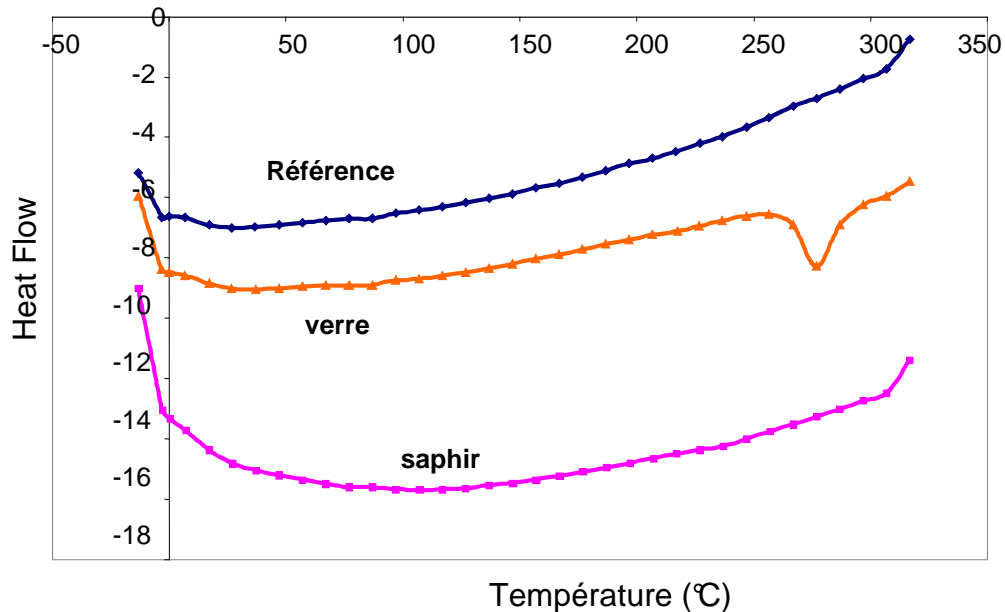
La mesure de la diffusivité thermique des solides est une technique expérimentale permettant de mesurer la diffusivité d'une large gamme de matériaux solides (échantillons massifs uniquement) isolants thermiques ou conducteurs, pour le calcul de la conductivité thermique des matériaux. Les mesures de diffusivité thermique ont été effectuées par méthode flash-laser au laboratoire d'Etudes Thermiques, Energétiques et Environnement de l'Université de Bretagne-Sud.

L'échantillon de verre de 16mm de diamètre et 2mm d'épaisseur est poli à  $\lambda/2$ , puis placés dans un porte-échantillon à l'intérieur d'un four. Sa face avant est chauffée à une température prédéterminée de façon uniforme en absorbant une grande quantité d'énergie émise via un laser pulsé. L'augmentation relative de température sur la face arrière de l'échantillon est mesurée en fonction du temps à l'aide d'un détecteur IR. La diffusivité thermique est calculée par un software en utilisant les données de cette augmentation de

température en fonction du temps. Nous avons mesuré la diffusivité thermique à différentes températures allant de 20 à 80°C.

#### 5.4.2 Capacité calorifique

Le calcul de chaleur spécifique d'un échantillon de verre réalisé par DSC est constitué de différentes étapes. Il est nécessaire de réaliser une ligne de base en utilisant des capsules références et échantillons vides. Un cycle de chauffe constitué d'un isotherme de 5 minutes puis d'une élévation de température à 20°C/min est réalisé. La température finale est maintenue pendant 2 minutes. Le cycle est répété dans des conditions identiques avec un échantillon standard de saphir puis un échantillon de verre de masse connue (figure IV.31). En utilisant des masses d'échantillons de 20mg et un flux thermique de 10°C/min, nous avons obtenu des mesures reproductibles à 5%.



**Fig. IV.31. Courbes DSC comparatives d'une référence à vide, d'un échantillon de saphir et d'un échantillon du verre  $60GeSe_2-30Sb_2Se_3-10RbI$**

La chaleur spécifique est calculée en mesurant la différence de déplacement sur l'axe y (différentiel calorimétrique) entre les courbes de l'échantillon et la référence aux températures voulues. On substitue la différence dans l'équation suivante :

$$C_p = \left[ \frac{60E}{Hr} \right] \frac{\Delta H}{m} \quad (\text{Rel.IV.14})$$

Avec  $E$  : coefficient d'étalonnage de la cellule à la température choisie

$H_r$  : vitesse de chauffe, en  $^{\circ}\text{C}/\text{minute}$

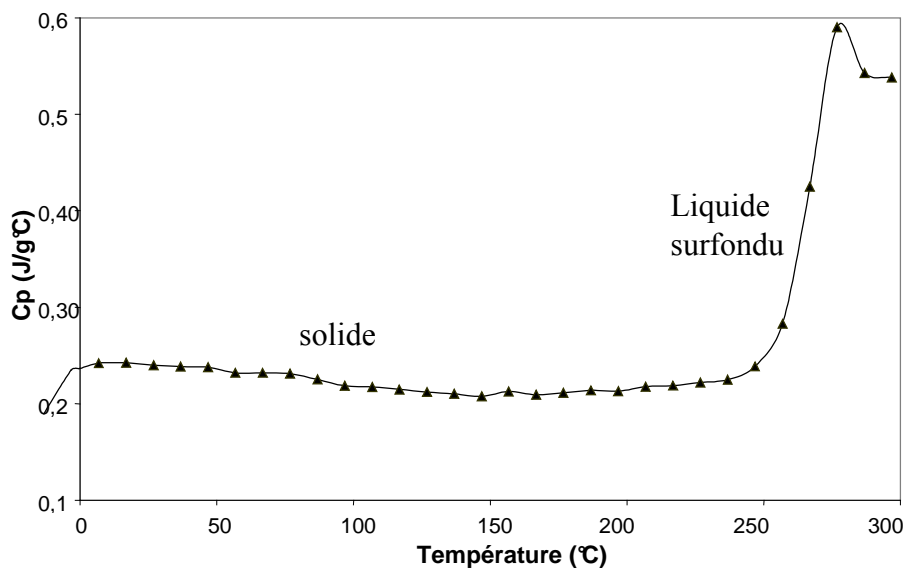
$\Delta H$  : différence de déflexion de l'axe  $y$  entre les courbes échantillon et référence à la température choisie, en  $\text{mW}$

$m$  : masse de l'échantillon en  $\text{mg}$

$C_p$  : chaleur spécifique, en  $\text{J/g}^{\circ}\text{C}$

La quantité  $60E/H_r$  est constante sous un ensemble de conditions expérimentales données. L'échantillon standard de saphir, dont les chaleurs spécifiques sont connues, permet de déterminer précisément cette valeur.

La figure IV.32 présente l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température pour le verre RbI-1.



**Fig. IV.32. Evolution de la capacité calorifique en fonction de la température**

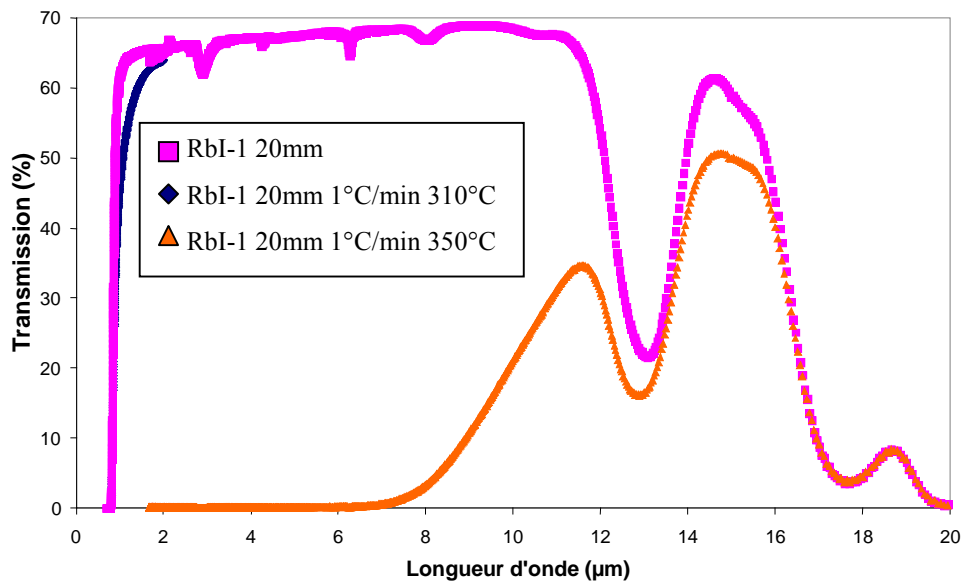
#### 5.4.3 Résultats et discussion

Nous avons porté notre étude sur des échantillons de verre RbI-1 et ses vitrocéramiques afin de contrôler l'influence des cristaux sur la conductivité thermique. Les verres ont été recuits selon la méthode non isotherme, avec une rampe de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $310^{\circ}\text{C}$  et  $350^{\circ}\text{C}$  pour obtenir deux vitrocéramiques VC1 et VC4.

La fraction volumique cristallisée a été calculée à partir des images MEB. En considérant une génération de cristaux cubiques homogènes en taille, phase et densité, nous pouvons assimiler la fraction volumique cristallisée à la fraction surfacique, selon :

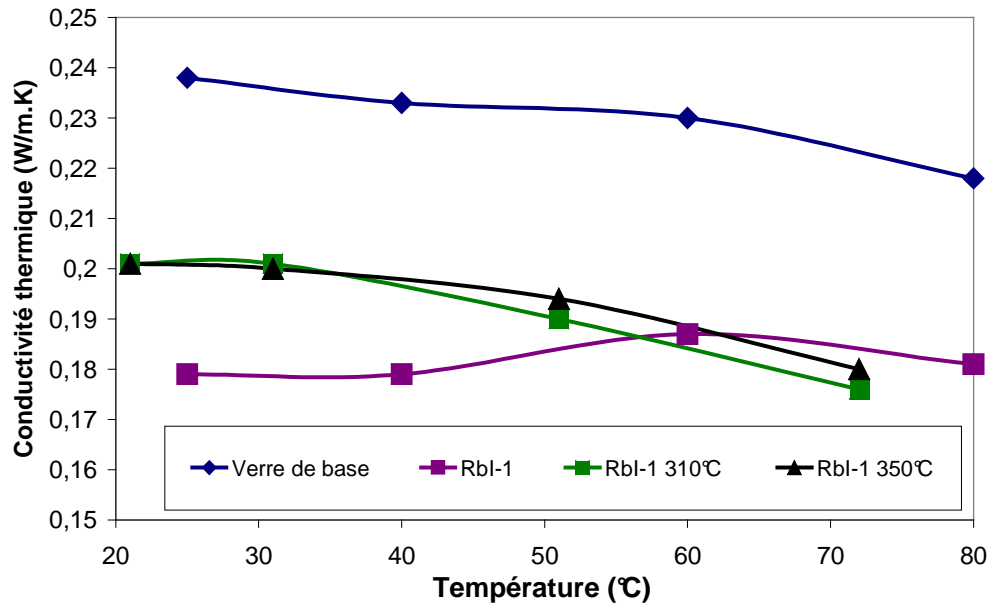
$$\rho = \frac{N_{cristal} \times S_{cristal}}{S_{sondée}} \quad (\text{Rel.IV.15})$$

Le traitement thermique jusqu'à 310°C a permis d'obtenir un taux de cristallisation proche de 10% pour des cristaux d'environ 200nm ; celui jusqu'à 350°C a généré un taux de cristallisation équivalent avec une densité de cristal plus faible mais de taille plus importante (500 nm). Les courbes de transmission de ces vitrocéramiques obtenues sont présentées sur la figure IV.33, le verre de base étant donné en référence.



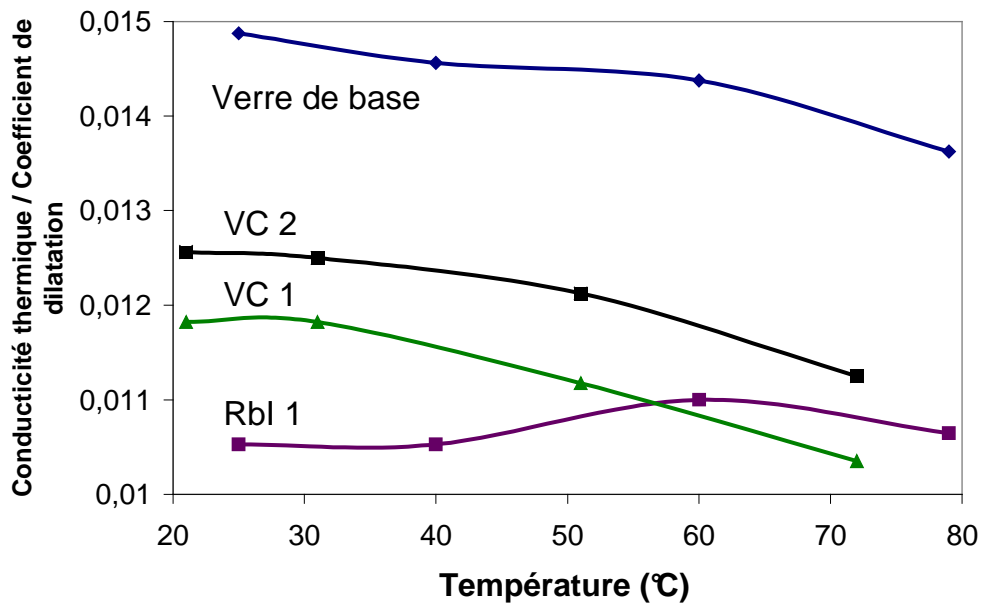
**Fig. IV.33. Courbe de transmission du verre RbI-1 (diamètre 20mm,  $e=2mm$ ) recuit à 1°C/min jusqu'à 310°C et 350°C**

L'introduction d'un halogénure d'alcalin tel que le RbI au sein de la matrice vitreuse Ge-Sb-Se a conduit à une nette diminution de la conductivité thermique (figure IV.34). Nous avons constaté une augmentation de 10% de la conductivité thermique lorsque le verre RbI 1 est céramisé à 1°C/min jusqu'à 310°C, passant de 0.179 à 0.201 W/mK, ce qui devrait améliorer la résistance de la vitrocéramique aux chocs thermiques. Les mesures effectuées pour des températures variant de 20 à 80°C ont démontré une tendance à la diminution de conductivité thermique à haute température (figure IV.34).



**Fig. IV.34. Conductivité thermique du verre de base  $67\text{GeSe}_2\text{-}33\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , du verre  $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{RbI}$  et des vitrocéramiques obtenues à partir du verre RbI-1**

La figure de mérite représentant l'évolution du rapport entre la conductivité thermique et le coefficient de dilatation est caractéristique de la résistance aux chocs thermiques d'un matériau (figure IV.35). La résistance aux chocs thermiques est accrue par génération de cristaux de taille croissante dans les vitrocéramiques obtenues à partir du verre RbI 1. Le verre de base maintient cependant une résistance aux chocs thermiques supérieure à celle du verre contenant 10% molaire de RbI et à celles des vitrocéramiques.



**Fig. IV.35. Critère de mérite du verre de base  $67\text{GeSe}_2\text{-}33\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , du verre  $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{RbI}$  et des vitrocéramiques obtenues à partir du verre RbI1**



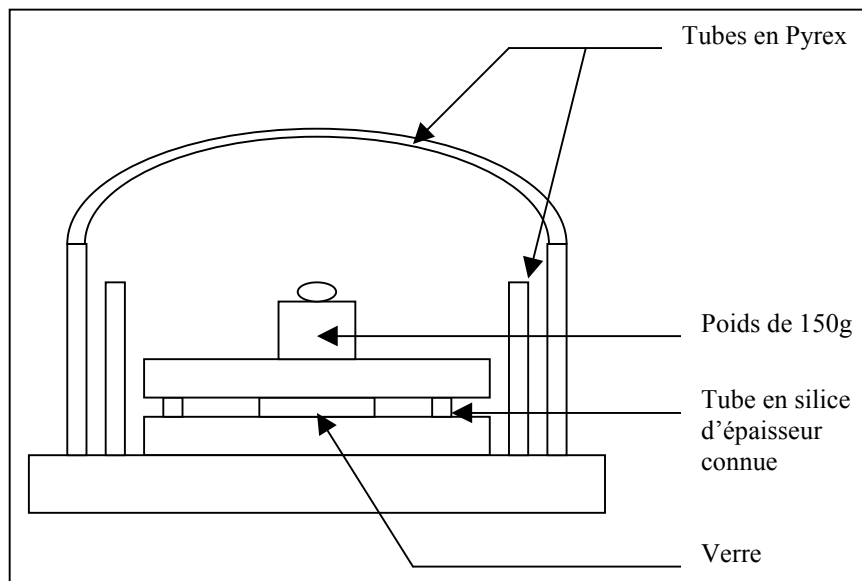
## 6 Mise en forme par moulage

### 6.1 Intérêts

La principale différence entre les verres de chalcogénures et les matériaux à base de germanium ou de  $\text{ZnSe}$  est le fait que le premier nommé soit un matériau vitreux et les seconds des matériaux cristallins. Ces matériaux se différencient fortement lorsqu'on les chauffe, les matériaux cristallins passant directement de l'état solide à l'état liquide à la température de fusion tandis que les verres de chalcogénures ont un comportement identique au plastique. Lorsqu'on les chauffe au-dessus de la température de transition vitreuse, leur viscosité diminue progressivement, permettant une mise en forme par moulage.

### 6.2 Mode opératoire

Des échantillons de verre de composition  $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{RbI}$  (RbI-1) ou  $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsI}$  (CsI-1) ont été placés entre deux plaques de silice. Un anneau en silice d'épaisseur connue est inséré entre ces deux plaques. Une faible pression d'environ  $100\text{g/cm}^2$  est appliquée sur l'échantillon lors du processus de moulage (figure IV.36). Les premières expériences ont été réalisées à l'air. Différentes techniques de montée en température ont été testées pour optimiser le moulage et la formation combinée de nanocristaux.



**Fig. IV.36. Montage pour moulage de vitrocéramiques transparentes dans l'infrarouge.**

### 6.3 Mesure de viscosité

Afin d'optimiser le moulage et la céramisation de vitrocéramiques, des mesures de viscosité ont été réalisées. La méthode du 'parallel plate' permet de travailler sur des viscosités relativement faibles. L'échantillon expérimenté est un cylindre poli de 8 mm de diamètre et 6 mm de hauteur. Une charge de 150 grammes est appliquée sur l'échantillon placé dans le four. L'écrasement constant de l'échantillon met fin à la manipulation lorsque ce dernier atteint une épaisseur de 2mm. Le calcul de la viscosité est alors déterminé par la relation :

$$\eta = \frac{2\pi.M.g.h^5}{3.V.\frac{dh}{dt}.(2\pi.h^3 + V)} \quad (\text{Rel.IV.16})$$

h : hauteur du cylindre

V : volume du cylindre

Par convention, les points fixes d'un verre sont les températures pour lesquelles la viscosité prend une valeur particulière. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau IV.3 :

**Tableau IV.3. Définition des points fixes [Zarzycki]**

Désignation	Log $\eta$ (Pa.s)
Température de fusion	1
Température de travail	3
Température d'enfoncement	3,2
Température d'écoulement	4
Température de ramollissement	7,6
Température de ramollissement dilatométrique	10,3
Température de recuisson	12
Température de transition vitreuse (Tg)	12,6 à 13
Température de tension ( ou de contrainte)	13,5

Nous observons que l'introduction d'halogénures d'alcalins dans la matrice vitreuse provoque une diminution de la viscosité à une température donnée (figure IV.37). Ce phénomène est dû à une réticulation moins importante du réseau qui induit une diminution de la température de transition vitreuse. Le moulage de verre contenant des halogénures d'alcalins peut donc être effectué à des températures de 20 à 35°C inférieures à celle du verre de base. Le point de Littleton obtenu à une viscosité  $\eta=10^{7,6}$  correspond à la température de ramollissement du verre. Ce point se situe à une température d'environ 315°C pour les verres contenant des halogénures d'alcalins et à 338°C pour le verre de base. Les changements de pente observés sur le graphique sont dus à la cristallisation de RbI pour le verre contenant du RbI et de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  surfacique pour le verre de base et pour le verre contenant du CsI.

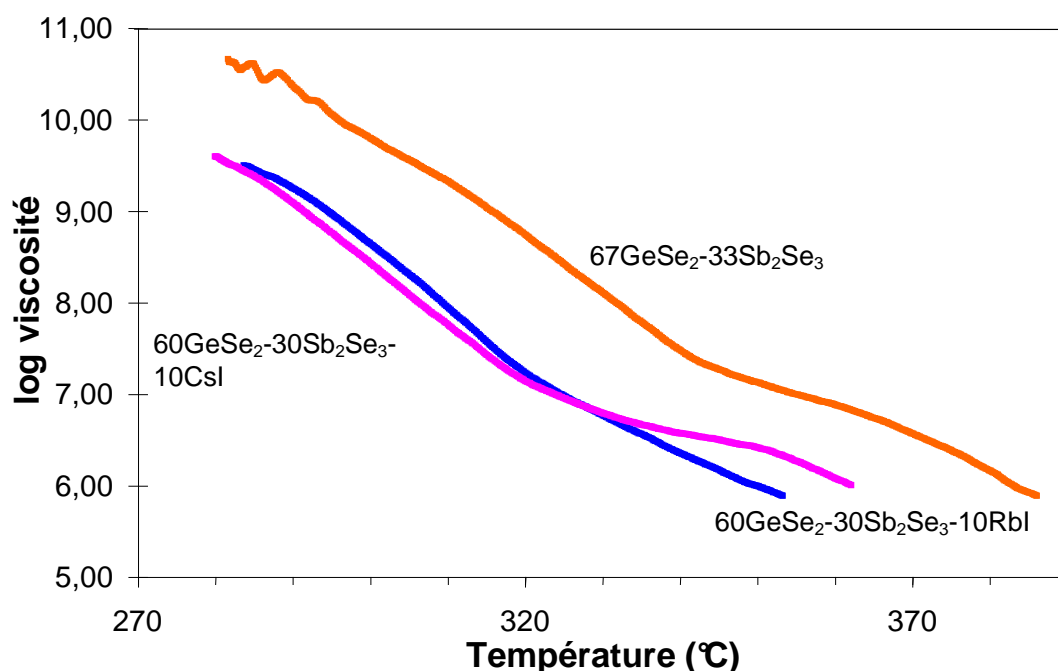


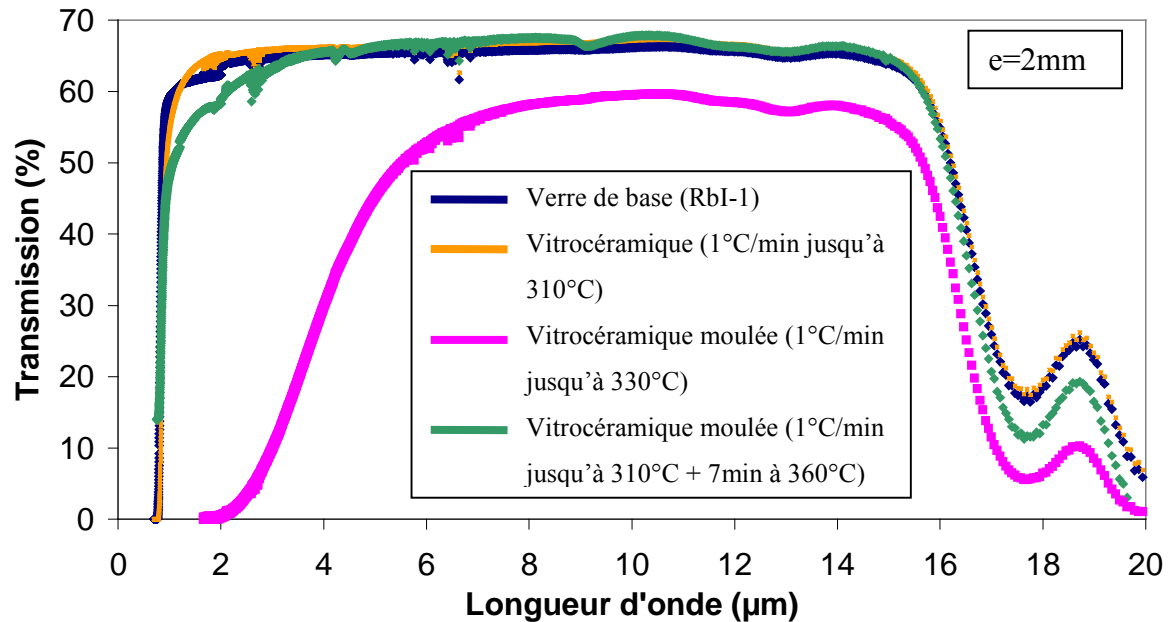
Fig. IV.37. Courbes de viscosité en fonction de la température

## 6.4 Résultats et discussion

### 6.4.1 Composition $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{RbI}$

Deux méthodes distinctes de moulage ont été utilisées pour la mise en forme du verre RbI 1. La première a consisté à effectuer une montée en température régulière de 1°C/min jusqu'à une température légèrement supérieure au point de Littleton, soit 330°C pour le verre RbI-1 (figure IV.38). La vitrocéramisation de ce verre selon une méthode identique jusqu'à

310°C avait permis l'obtention de vitrocéramiques à fort pourcentage de cristaux sans modification importante de la transmission infrarouge.



**Fig. IV.38. Courbes de transmission du verre  $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{RbI}$  (RbI-1) moulé**

La seconde méthode consiste à générer des nucléi au cours d'un premier traitement thermique puis de chauffer très rapidement le verre à une plus haute température dans un four annexe durant des temps très courts dans le but de limiter une croissance cristalline qui diminuerait la transmission du verre.

Pour faciliter la mise en forme au sein du verre RbI 1 et éviter la génération de gros cristaux, les échantillons ont été nucléés en chauffant à 1°C/min jusqu'à 310°C puis ont été placés immédiatement dans un four à 360°C durant 7 minutes. Cette technique permet le contrôle de la croissance des cristaux et une excellente duplication de la surface du moule. Nous avons obtenu un taux de cristallisation proche de 10% avec des cristaux de RbI de 200 nm n'ayant qu'une faible influence sur la transmission optique (figure IV.38).

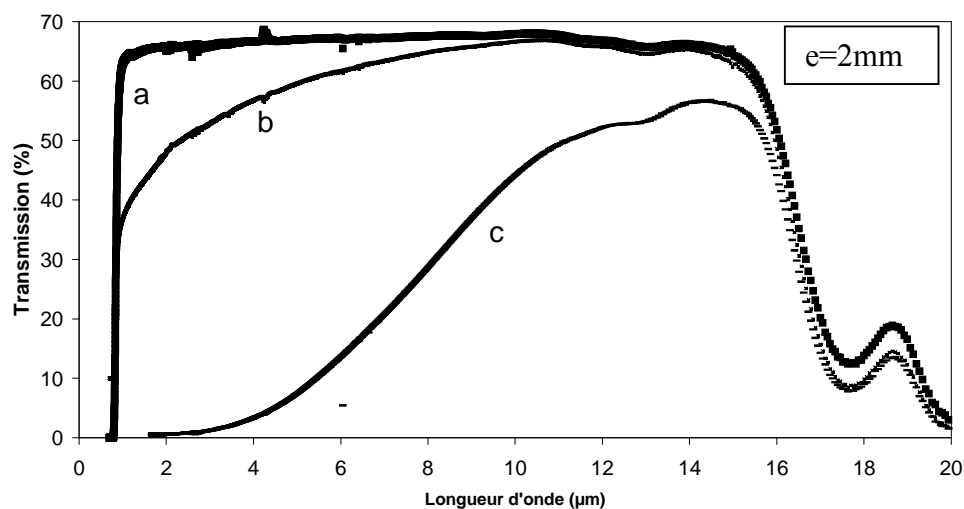
Suivant certaines conditions de traitement thermique, une fine couche d'oxydation surfacique est apparue. Afin d'éliminer l'absorption de cette couche, un léger polissage à la poudre d'alumine a été nécessaire. Ceci nous a permis d'éliminer les pertes de transmission dues à l'oxydation surfacique et de mettre en évidence la perte de transmission uniquement par diffusion de cristaux.

La reproductibilité du moulage a été vérifiée en étudiant la transmission optique dans le proche infrarouge d'échantillons de verre RbI-1 provenant de deux synthèses différentes, moulés dans des conditions identiques. Bien que le processus proposé soit à améliorer, la possibilité de mouler des optiques complexes de vitrocéramiques est démontrée.

#### 6.4.2 Composition $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsI}$

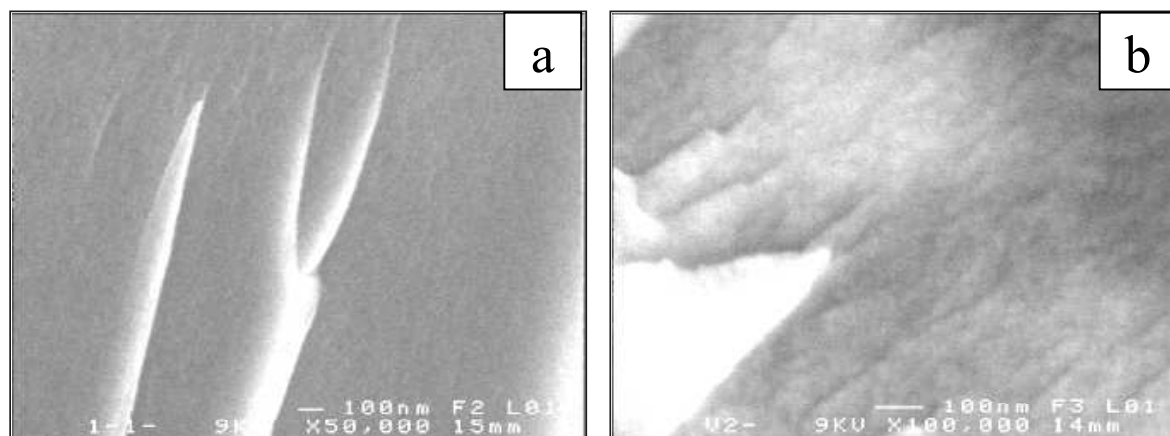
Le verre de composition  $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsI}$  (nommé CsI-1) possède une température de transition vitreuse de  $260^\circ\text{C}$  et aucun pic de cristallisation. Il a donc été possible de combiner le moulage et la céramisation à des températures plus importantes que pour le verre RbI-1, ceci donne plus de flexibilité pour la mise en forme par moulage. Cependant, les divers essais de traitement thermique à un ou deux paliers de température ont irrémédiablement mené à la formation de gros cristaux dans le volume, provoquant une importante diminution de la transmission maximale.

Le verre CsI-1 a été traité thermiquement et mise en forme selon une vitesse de chauffe de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ . L'évolution de la courbe de transmission du verre CsI-1 non recuit, moulé à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  et moulé à  $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  est présentée sur la figure IV.39. La cristallisation génère une diffusion MIE aux courtes longueurs d'ondes provoquant une diminution de transmission.



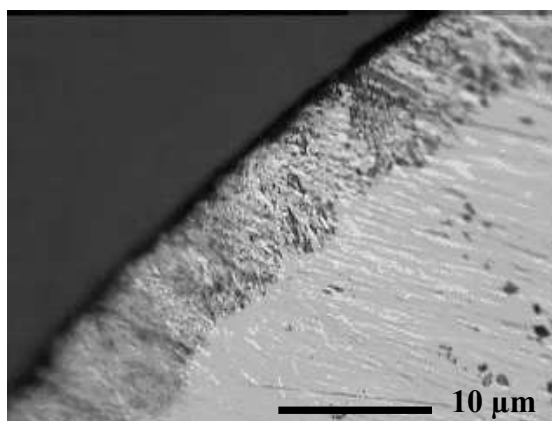
**Fig. IV.39.** Courbes de transmission du verre  $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsI}$  (a), et des vitrocéramiques moulées à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  (b), et à  $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  (c)

Outre la cristallisation surfacique observée, il est possible de discerner une modification du réseau vitreux au cœur du verre (figure IV.40). La déformation du verre au cours de ce traitement thermique est très importante, permettant de dupliquer des surfaces complexes.



**Fig. IV.40. Images MEB du verre CsI-1 (a) et CsI-1 céramisé à 1°C/min jusqu'à 400°C (b)**

La cristallisation surfacique est caractéristique de verres stables face à la cristallisation. Il est bien connu que la surface est une zone de défauts qui facilitent la nucléation. Cette méthode qui conduit à une cristallisation hétérogène, débutant à la surface et se propageant vers le cœur du verre rend le contrôle de l'épaisseur de la couche cristallisée possible en variant les rampes de montée en température. Des traitements thermiques réalisés en effectuant des montées en température de 0,3 à 1°C/min jusqu'à différentes températures ont permis la génération en forte proportion de cristaux de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  puis de  $\text{GeSe}_2$  en surface des échantillons (figure IV.41). L'épaisseur superficielle cristallisée varie de 1 à 5  $\mu\text{m}$  selon les vitesses de chauffe utilisées.



**Fig. IV.41. Images réalisées par microscope optique et MEB sur le verre  $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsI}$  recuit à 1°C/min jusqu'à 400°C**

La cristallisation surfacique des phases  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ou  $\text{GeSe}_2$  selon la composition du verre de base permet une très forte augmentation de la ténacité en surface, mais aussi une nette diminution de la dureté (tableau IV.4). De plus, une faible diminution du coefficient de dilatation a été constatée dans les vitrocéramiques obtenues. Cela laisse à penser que les composites cristaux / verre générés par traitement thermique pourraient posséder de meilleurs aptitudes à la résistance aux chocs thermiques.

**Tableau IV.4. Propriétés mécaniques du verre  $60\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsI}$  non recuit, recuit à  $0,3^\circ\text{C/min}$  et  $1^\circ\text{C/min}$  jusqu'à  $400^\circ\text{C}$**

	Hv (Kg/mm <sup>2</sup> )	Kc (MPa.mm <sup>1/2</sup> )	E(GPa)	$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
verre de base	138	0,125	19,4	17,8	4,73
CsI $1^\circ\text{C/min}$ $400^\circ\text{C}$	138	0,162	20,6	17,6	4,77
CsI $0,3^\circ\text{C/min}$ $400^\circ\text{C}$	121	max	20,3	16,8	4,76

Ainsi, L'utilisation d'une méthode sans palier de température s'avère efficace pour l'obtention d'une cristallisation surfacique à partir de verres stables. Cependant, la vitesse de croissance cristalline et l'épaisseur superficielle cristallisée demeurent difficiles à contrôler.

## **7 Conclusion**

Nous avons démontré qu'il est possible de réaliser des vitrocéramiques de verre de chalcogénures transmettant dans le moyen infrarouge, par nucléation-croissance contrôlée. L'insertion d'éléments fortement ioniques dans une matrice covalente permet de contrôler la vitesse de croissance cristalline par diffusion d'ions non pontants. Les cations de  $\text{Rb}^+$  de taille inférieure aux ions  $\text{Cs}^+$  ont une mobilité accrue au sein de la matrice vitreuse, ce qui leur confère une vitesse de croissance cristalline accrue. L'étude thermodynamique a permis d'optimiser les paramètres thermiques de nucléation croissance de cristaux. Des cristaux de  $\text{RbI}$  de taille homogène variant de 150 à 200 nm ont été générés dans le volume en ayant une faible incidence sur la transmission infrarouge.

Les vitrocéramiques présentent généralement une diminution de dureté et un accroissement de la résistance à la propagation des fissures. Ces paramètres mécaniques sont directement liés à la nature et la taille des cristaux générés au sein de la matrice vitreuse. Cependant, les faibles taux de cristallisation obtenus ne permettent pas de produire des composites à propriétés mécaniques nettement supérieures aux verres de base appartenant au système  $\text{Ge-Sb-Se}$ .

Il a été démontré qu'un procédé de moulage pouvait être réalisé simultanément à la cristallisation sans modifications importantes des propriétés optiques du composite. Les vitrocéramiques obtenues ont montré une excellente aptitude à la duplication.





## **Bibliographie**

- [1] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris, 1982
- [2] K. Hirao, K. Tanaka, M. Makita and N. Soga. *J. Appl. Phys.* 78, p. 3445, 1995
- [3] R.S. Quimby, P.A. Tick, N.F. Borrelli and L.K. Cornelius. *J. Appl. Phys.* 83, p. 1649, 1998
- [4] P.W. McMillan, Glass-ceramics, Academic Press, London, 1964
- [5] M.C. Weinberg, Nucleation and Crystallization in Liquids and Glasses, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1992
- [6] A. Chandola, R. Pino, P.S. Dutta 'Below bandgap optical absorption in tellurium-doped GaSb' *Semiconductor Science and Technology*, vol.20, 886-893, 2005
- [7] Z.Strnad, 'Glass-ceramics Materials', *Glass science & Technology* 8, 1986
- [8] W.A. Johnson, R.F. Mehl, 'Reaction kinetics in processes of nucleation and growth', *Transactions of the American Institute of mining and metallurgical Engineers*, 135, p.416, 1939
- [9] M. Avrami, 'Kinetics of phase change : I General Theory' *Journal of Chemical Physics*, 7, 12, p 1103, 1939 ; M. Avrami, 'Kinetics of phase change : II Transformation-time relations for random distribution of nuclei' *Journal of Chemical Physics*, 8, 2, p 212, 1940 ; M. Avrami, 'Kinetics of phase change : III Granulation, phase change and microstructure' *Journal of Chemical Physics*, 9, 2, p 177, 1941
- [10] J.W. Christian, 'The theory of transformations in metals and alloys', 2<sup>ND</sup> edition, Pergamon press, 1981
- [11] H.Yinnon, D.R. Uhlmann, *JNCS*, 54, p 253, 1983
- [12] H.J. Borchardt, 'Initial reaction rate from DTA', *Journal of Inorganic and nuclear chemistry*, 12, p 252, 1960
- [13] H.J. Borchardt, 'Initial reaction rate from DTA', *J. of Inorganic and nuclear chemistry*, 12, p. 252, 1960
- [14] H.S Chen 'A new method of analysing thermogravimetric data', *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38,11, p.1881, 1965
- [15] T. Ozawa, 'The theory of transformations in metals and alloys' *Polymer*, 12, p. 150, 1971
- [16] T. Ozawa 'A method for evaluating viscosities of metallic glasses from the rate of thermal transformations', *JNCS*, 27, p.257, 1978

- [17] G.O. Piloyan, I.D. Ryabchikov, O.S. Novikova, 'Determination of activation energies of chemical reactions by differential thermal analysis', *Nature*, 212, p1229, 1966
- [18] C.S. Ray , D.E. Day, 'Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis' *J.Am. Ceram. Soc.*, 72,439-442, 1990

# Chapitre V

*Elargissement  
du domaine  
de transmission  
vers  
le visible*

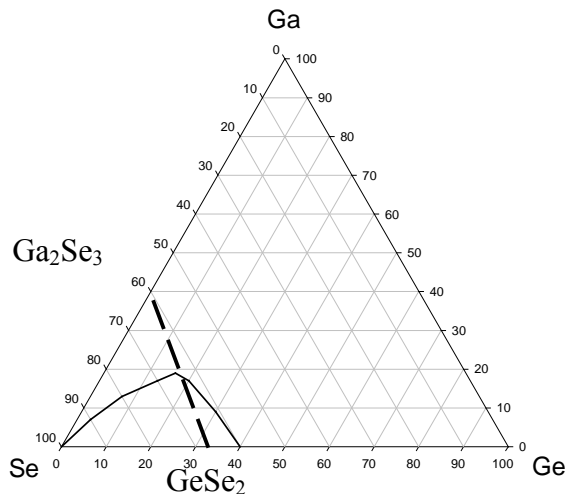


## 1 Ternaire Ge-Ga-Se

Il est aisé de comprendre l'importance de la transparence des verres dans le visible, que ce soit pour contrôler instantanément la présence de bulles, l'homogénéité d'échantillons massifs ou encore pour observer l'évolution de la cristallisation d'un verre. L'intérêt principal de ces verres réside dans la facilité d'alignement de systèmes optiques travaillant dans le moyen infrarouge.

Dans cette étude, l'antimoine a été substitué par du gallium qui possède des électrons plus localisés lorsqu'il est associé au sélénium ou au soufre, conduisant à un élargissement de la bande interdite (bande de valence - bande de conduction) du matériau. Ceci permet un éclaircissement du verre par décalage du band-gap optique vers les courtes longueurs d'onde. De plus, l'ajout d'halogénures d'alcalins dans ce type de système devrait également repousser le début de transmission dans le visible.

La zone vitreuse du diagramme ternaire Ge-Ga-Se a été étudiée par plusieurs équipes et elle est représentée sur la figure V.1 [1-2].



**Fig. V.1. Diagramme ternaire Ge-Ga-Se (- - - ligne  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ )**

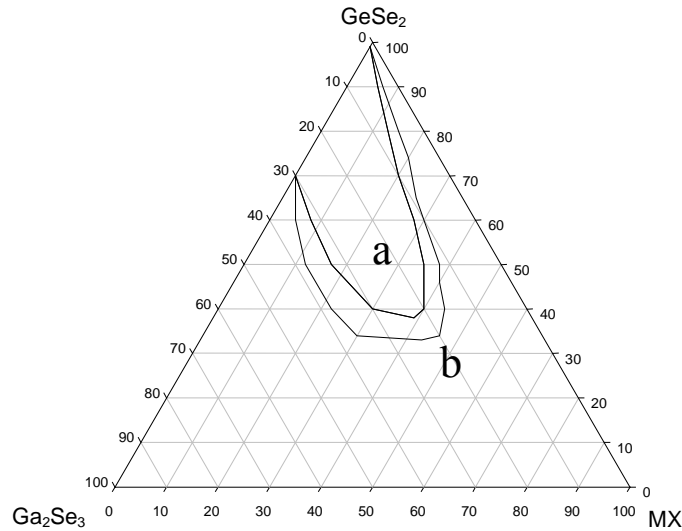
Les premières mesures thermomécaniques sur les verres appartenant à ce système ont été effectuées en 1990 par Giridhar et al. [3]. De nombreuses études ont été réalisées par Olyiesek sur le diagramme  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$  avec addition de métaux de transition sous forme de sélénures ( $\text{Hg}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ...) [4-7], puis par Bozhko par addition de  $\text{CdSe}$  [8]. Récemment, Moon et al. ont déposé un brevet sur des verres  $\text{GeSe}_2\text{-(Ga}_2\text{Se}_3/\text{In}_2\text{Se}_3)\text{-BaSe}$  avec addition de 0,1% mol. de praséodyme présentant des caractéristiques thermomécaniques

intéressantes [9]. Cependant toutes ces synthèses ont conduit à des verres opaques dans le visible et transparents jusqu'à 16  $\mu\text{m}$ .

## 2 Système $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-MX}$

### 2.1 Domaines vitreux $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-MX}$

Dans un premier temps, des halogénures d'alcalins à base de césium ( $\text{CsI}$ ,  $\text{CsCl}$ ) ont été ajoutés au verre de base  $70\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Ga}_2\text{Se}_3$  en maintenant un ratio  $\text{GeSe}_2/\text{Ga}_2\text{Se}_3$  égal à 2,33 soit un rapport  $\text{Ge}/\text{Ga}$  de 1,16. Comme le montre la figure V.2, avec une procédure de synthèse identique, jusqu'à 45% molaire de  $\text{CsI}$  et 40% molaire de  $\text{CsCl}$  ont été incorporés.



**Fig. V.2. Diagramme ternaire  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-MX}$ , (a)= $\text{CsCl}$  ou  $\text{KI}$  (b)= $\text{CsI}$**

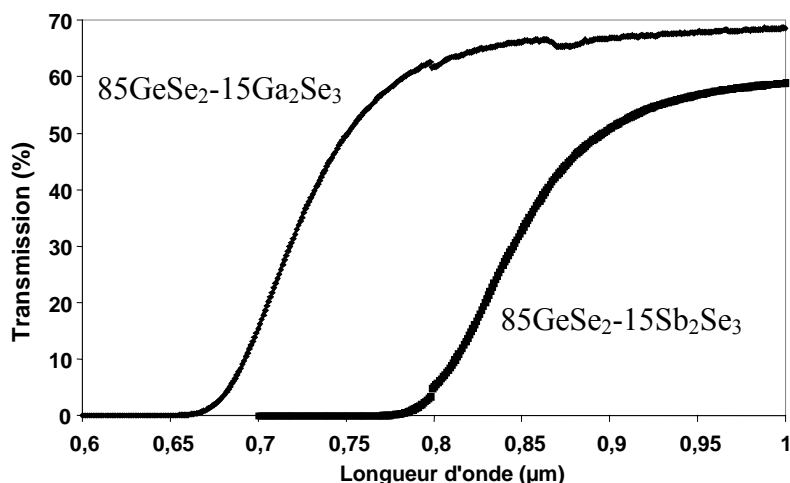
Nous avons par la suite synthétisé des verres par addition de  $\text{KI}$  dans le but final de réaliser des échanges cationiques entre cations  $\text{K}^+$  et  $\text{Cs}^+$ . Une sursaturation est observable à partir de 35 à 40% d'addition de  $\text{KI}$  dans la matrice vitreuse, menant à l'obtention de vitrocéramiques après trempe.

### 2.2 Elargissement du band-gap électronique

#### 2.2.1 Effet de la substitution du Sb par Ga

L'effet de la substitution du Sb par Ga sur la largeur du band-gap électronique, déterminant le début de transmission d'un verre, est mesuré sur la figure V.3 avec une composition identique. Cette substitution provoque un décalage du band-gap de 120 nm vers les courtes longueurs d'onde. Cependant, un simple changement d'élément ne permet pas d'obtenir des verres transparents dans le visible.



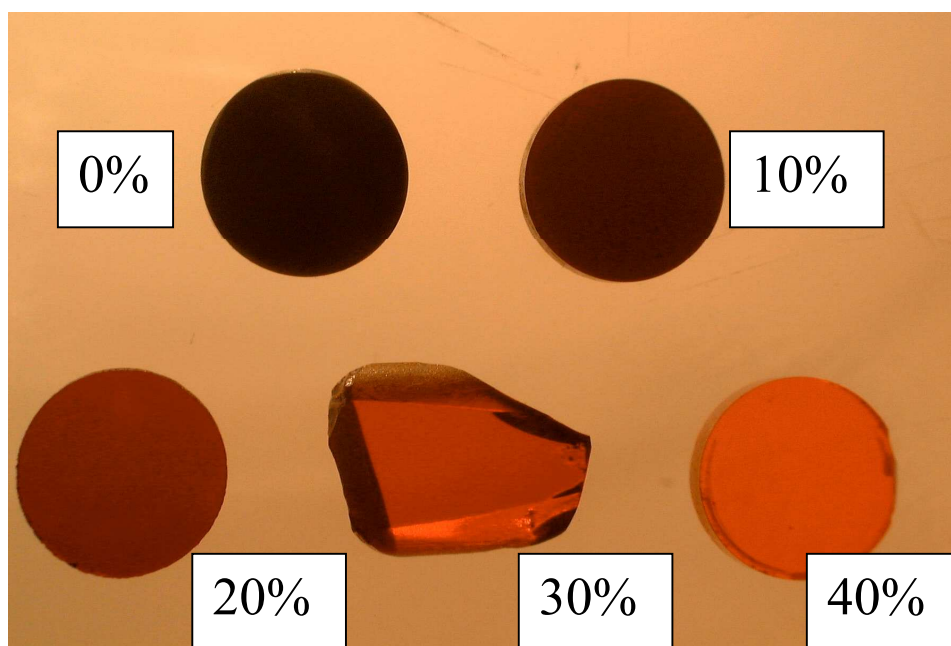


**Fig. V.3. Effet de la substitution du Sb par Ga sur le début de transmission du verre ( $e=2mm$ )**

Afin de comprendre ce phénomène, il est nécessaire d'examiner la chimie des cristaux à partir de  $Ga^{3+}$ . La structure triangulaire de  $GaSe_3$ , présentant une déficience en électron, ne correspond pas à la coordination la plus stable. La tendance est d'augmenter le nombre de coordination du gallium de 3 à 4, passant d'une structure triangulaire à une structure tétraédrique, en captant les paires libres des atomes de sélénium. Le décalage du début de transmission est alors compréhensible par le don d'électron des paires libres du sélénium au site déficient en électron du gallium. Ceci contribue à la localisation du niveau d'énergie non pontant.

### 2.2.2 Effet de l'addition d'halogénures d'alcalins

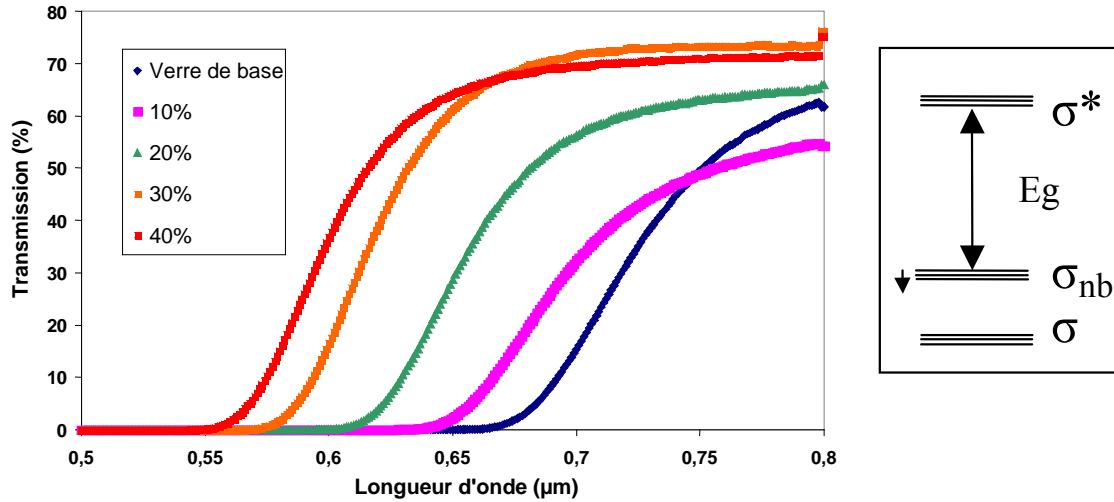
Une addition progressive de 10, 20, 30, 40% molaire de CsCl au verre de base  $70GeSe_2-30Ga_2Se_3$  a été effectuée. La figure V.4 présente l'évolution de la transparence dans le visible des verres en fonction de leur teneur en CsCl.



**Fig. V.4. Verres de chalcogénures du système  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3 + x \text{ mol. \% CsCl}$**

Nous notons que l'addition d'halogénures d'alcalins provoque un shift du début de transmission vers les courtes longueurs d'onde (figure V.4). Le verre de base a un aspect noir métallique totalement opaque à la lumière visible, tandis que la couleur des verres contenant de 10 à 40% d'halogénures d'alcalins évolue vers l'orange. L'introduction croissante d'éléments fortement électronégatifs tels que les halogènes induit une diminution de la délocalisation des électrons non liants présents sur certains atomes (Se) sous la forme de paires libres. La valeur du band-gap qui correspond à l'écart d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence est alors augmentée. Le diagramme d'énergie schématisé sur la figure V.5 correspond aux liaisons covalentes Ge-Se, Ga-Se résultant en un niveau  $\sigma$  liant et un niveau non liant  $\sigma^*$ . La largeur entre ces niveaux d'énergie est liée à la diversité des angles de liaisons Ge-Se-Ge supposée dans le réseau vitreux et non pas à la longueur de ces liaisons. Sur ce diagramme est placé le niveau d'énergie des paires libres non liantes  $\sigma_{\text{pl}}$  dont la position est variable en fonction des interactions des paires libres avec ses voisins Ga et Cl. Le band-gap électronique  $E_g$  et par conséquent le début de transparence dans le visible seront dépendants de la position de ce niveau non pontant.

Aussi, un simple ajout de 10% molaire de CsCl permet d'obtenir un verre transparent dans le visible. A notre connaissance, ce sont les premiers verres de chalcogénures à base de sélénium transparents dans le visible et jusqu'à des longueurs d'onde proches de  $16\mu\text{m}$ .



**Fig. V.5. Courbes de transmission de verres d'épaisseur 2mm appartenant au système  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-x\%CsCl}$  pour un ratio  $\text{Ge/Ga}=1$**

Le calcul des valeurs du début de transmission a été explicité au chapitre II. Le tableau V.1 indique qu'il existe une variation plus ou moins importante du décalage du band-gap optique vers les faibles longueurs d'onde suivant les éléments incorporés. L'introduction d'un élément fortement électronégatif tel que le chlore permet une meilleure fixation des paires libres électroniques. Ceci a pour conséquence de provoquer une augmentation plus importante du shift du seuil de transmission vers les courtes longueurs d'onde qu'avec de l'iode.

**Tableau V.1. Evolution du début de transmission (en nm) en fonction du pourcentage d'halogénures d'alcalins incorporé au verre  $70\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Ga}_2\text{Se}_3$ .**

% at.	0	10	20	30	40
CsCl	691	656	626	593	573
KI	691	658	629	613	---
CsI	691	661	631	619	601

La substitution de l'antimoine par le gallium n'a aucune influence sur la coupure multiphonon, c'est à dire sur la fin de la transmission IR. Cette dernière, principalement liée aux énergies de vibrations Se-Se, est maintenue à 16  $\mu\text{m}$ .

### 2.3 Evolution de la température de transition vitreuse

L'incorporation de gallium a permis une augmentation de la température de transition vitreuse d'environ 70°C par rapport aux compositions contenant de l'antimoine. Cette augmentation est liée à la rigidification du réseau vitreux par augmentation des énergies de liaison (Ga-Se : 65 Kcal/mol ; Sb-Se : 58,2 Kcal/mol ) [10] et par l'attraction des paires libres du sélénium par le gallium.

Le fait que le nombre de connectivités diminue par addition d'halogénures d'alcalins entraîne une légère modification de la structure originelle par dépolymérisation et par conséquent une diminution de la température de transition vitreuse (tableau V.2). Cette addition a également tendance à augmenter la stabilité thermique du verre, puisque la différence entre la Tg et Tx peut passer de 101°C pour le verre de base à 120°C pour une teneur en CsCl de 20 à 30%. Ceci pourrait s'expliquer par la formation de tétraèdres  $\text{GaSe}_{3/2}\text{Cl}^-$ , formateurs de verre, comme il a été démontré par Tveryanovich sur des verres au soufre appartenant au système  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$  [11]. Nous constatons que l'incorporation de CsI permet la synthèse de verres stables face à la cristallisation, ce qui devrait faciliter leur mise en forme par moulage ou fibrage (tableau V.2).

**Tableau V.2. Evolution de la température de transition vitreuse et du  $\Delta T$  en fonction du pourcentage molaire de CsCl et CsI introduit dans le verre  $70\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Ga}_2\text{Se}_3$ .**

% mol CsCl	0	10	20	30	40	% mol CsI	0	10	20	30	40
Tg (°C)	370	357	336	327	292	Tg (°C)	370	359	337	297	272
Tx (°C)	471	458	458	437	396	Tx (°C)	---	---	---	---	436
$\Delta T$ (°C)	101	101	122	110	104	$\Delta T$ (°C)	---	---	---	---	164

Comme mentionné précédemment, les halogènes s'insèrent dans le réseau formateur de verre sous forme d'atomes terminaux tandis que les alcalins ont un rôle de modificateur de réseau. Nous avons schématisé la structure du verre  $60\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}20\text{CsCl}$  sur la figure V.6.

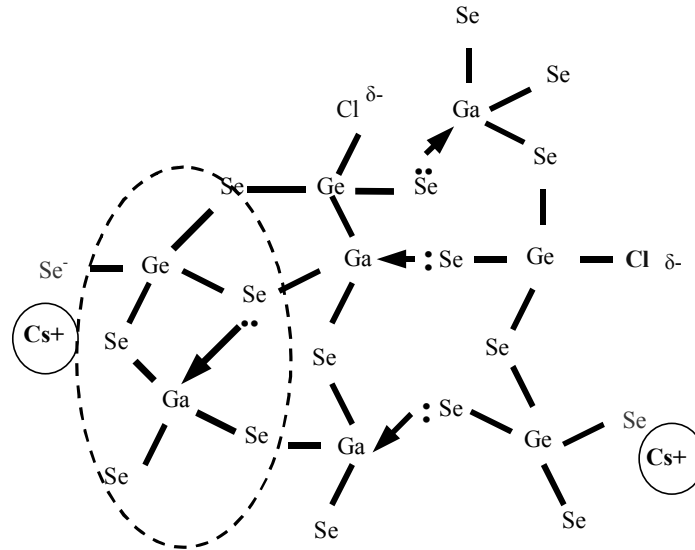
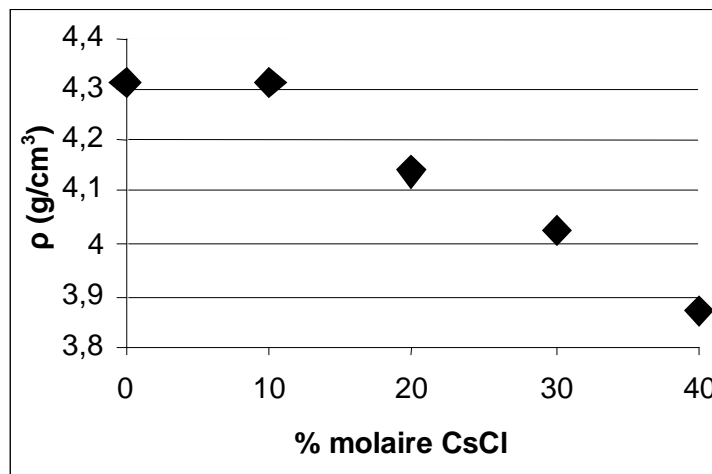


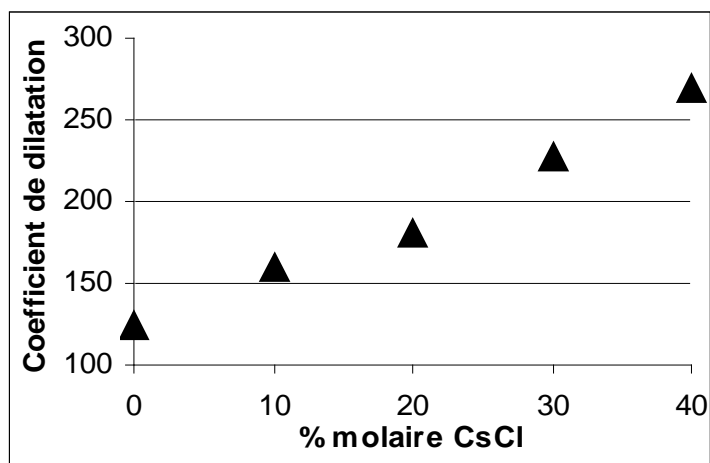
Fig. V.6. Structure du verre  $60\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}20\text{CsCl}$

## 2.4 Evolution des propriétés thermiques et mécaniques

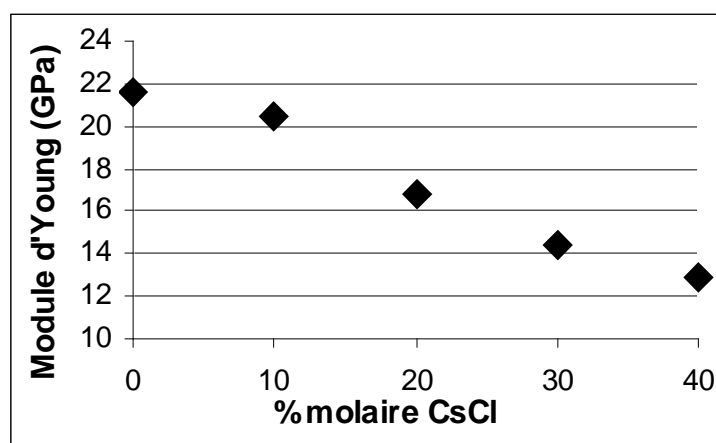
L'évolution du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ), de la masse volumique ( $\rho$ ), de la dureté ( $H_v$ ), de la ténacité ( $K_c$ ), du module d'Young ( $E$ ) et du coefficient de Poisson ( $\gamma$ ) en fonction du pourcentage molaire de CsCl est représentée sur les figures V.7.



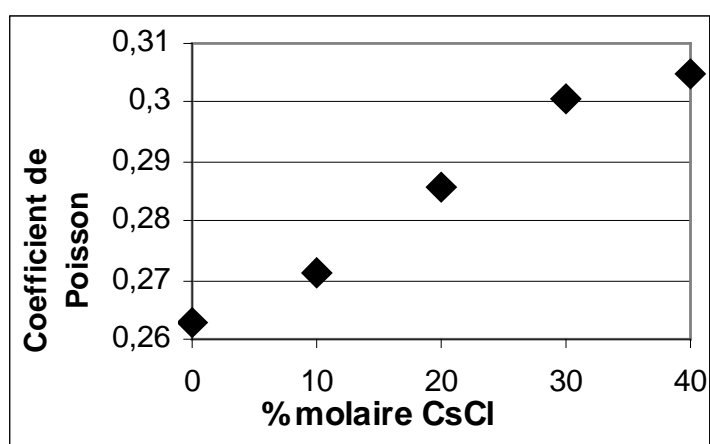
(a) Masse volumique



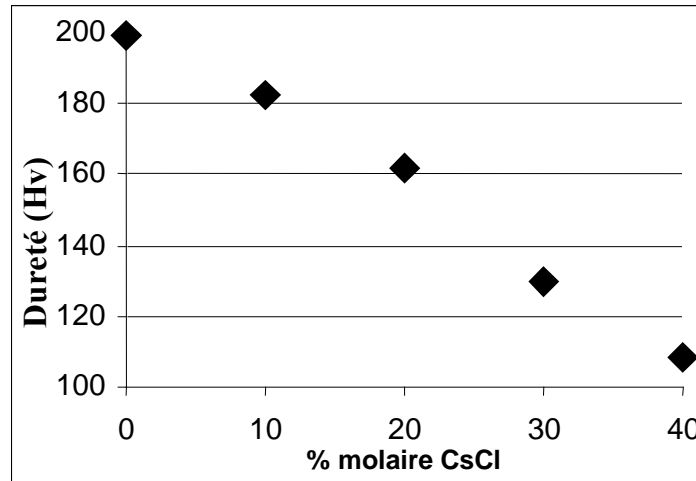
(b) Coefficient de dilatation



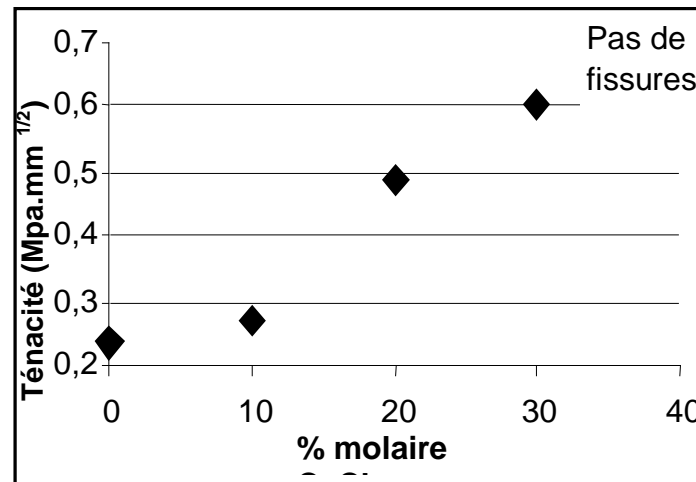
(c) Module d'Young



(d) Coefficient de Poisson



(e) Dureté



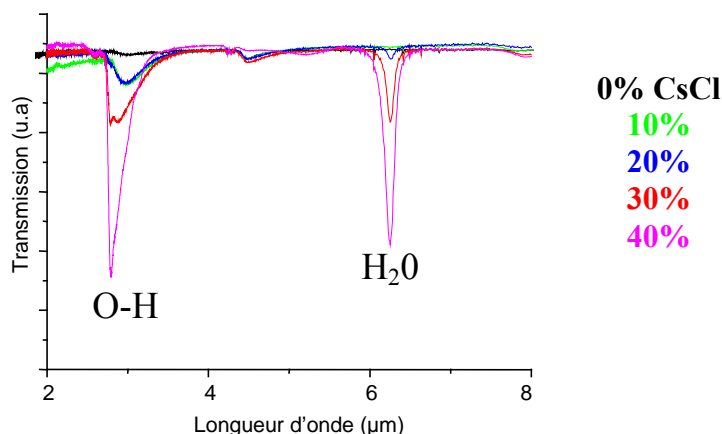
(f) Ténacité

Fig. V.7. Propriétés mécaniques du verre  $70\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{+}x \text{ \% at. CsCl}$ .

L'ajout progressif d'un halogénure d'alcalin tel que le CsCl provoque de fortes variations des propriétés mécaniques du verre. Nous avons constaté une importante augmentation du coefficient de dilatation thermique et de la ténacité. Aussi, des verres contenant plus de 30% molaire de CsCl n'ont présenté aucune fissuration pendant les essais d'indentations de 5 secondes sous 100g. La dureté des verres diminue progressivement pour atteindre des duretés Vickers avoisinant seulement 110 Kg/mm<sup>2</sup>. La rigidité du matériau tendant à décroître par addition massive de l'halogénure d'alcalin, nous pouvons qualifier de mou les matériaux à forte teneur en CsCl.

## 2.5 Purification

Le CsCl est un produit hygroscopique, il nécessite un stockage en boîte à gants sous atmosphère sèche. Son incorporation au verre  $70\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Ga}_2\text{Se}_3$  provoque une augmentation progressive des bandes d'absorption O-H et  $\text{H}_2\text{O}$  à 2,8 et 6,3  $\mu\text{m}$  (figure V.8).



**Fig. V.8. Evolution des bandes d'absorption du verre  $70\text{GeSe}_2\text{-}30\text{Ga}_2\text{Se}_3$  en fonction de la teneur en CsCl ( $e=2\text{mm}$ ).**

Diverses méthodes de purification ont été expérimentées. Sachant que les impuretés O-H et  $\text{H}_2\text{O}$  proviennent essentiellement de CsCl, nous avons chauffé ce produit à température de fusion sous vide afin d'éliminer l'eau surfacique et l'eau moléculaire. Nous avons constaté une perte massique importante de CsCl au cours de la manipulation. Cette technique ne diminue que légèrement les bandes d'absorption liées aux vibrations des liaisons  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{OH}^-$ , elle s'avère donc peu efficace.

La technique la plus efficace est à ce jour la distillation sous vide dynamique d'un verre Ge-Se-CsCl réalisé au préalable avec une addition de 500 ppm de Mg, auquel est par la suite ajouté le gallium, élément non distillable. Cette technique a été présentée au chapitre III. En raison de sa faible tension de vapeur, le gallium est directement placé dans l'enceinte de condensation des vapeurs de verre. Le processus de synthèse du verre est similaire à celui décrit préalablement.

Cette méthode mène à la disparition quasi totale des bandes d'absorption  $\text{H}_2\text{O}$  et O-H (figure V.9). Cependant, cette distillation sous vide dynamique entraîne une forte diminution du taux de chlorure de césium et le verre final arbore une teinte rouge au lieu d'une couleur



plus claire. Les compositions avant et après la distillation ont été vérifiées par analyses EDS et les résultats rassemblés dans le tableau V.3 montrent clairement cette perte de CsCl.

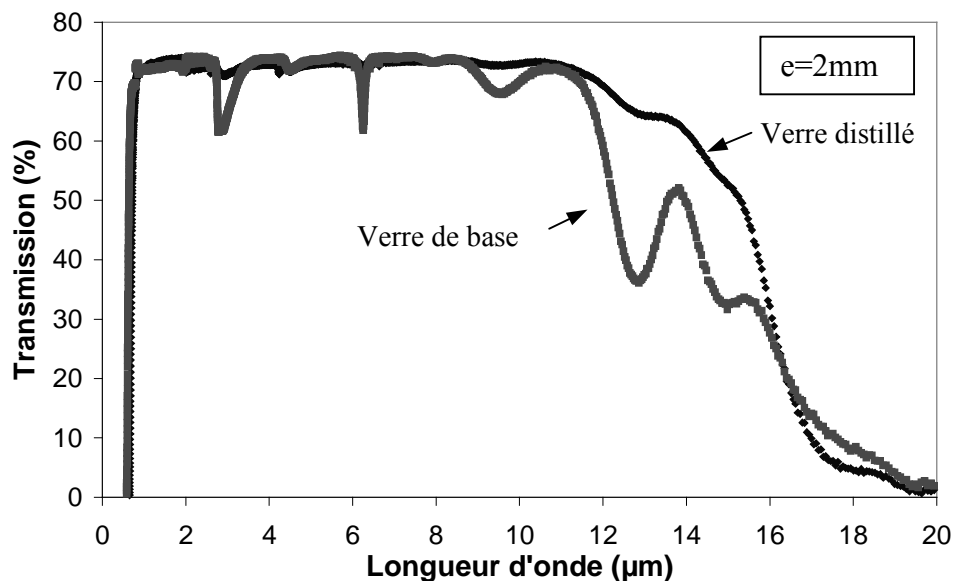


Fig. V.9. Courbe de transmission du verre  $49\text{GeSe}_2\text{-}21\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}30\text{CsCl}$  de base et distillé.

Tableau V.3. Analyses de la stœchiométrie du verre  $49\text{GeSe}_2\text{-}21\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}30\text{CsCl}$  avant et après distillation.

Elément	Avant distillation	Après distillation
	Atomique. %	Atomique. %
Ga	13.5	14.7
Ge	15.7	18.7
Se	51.6	58.7
Cl	9.6	3.3
Cs	9.6	4.6

## 2.6 Résistance à la corrosion

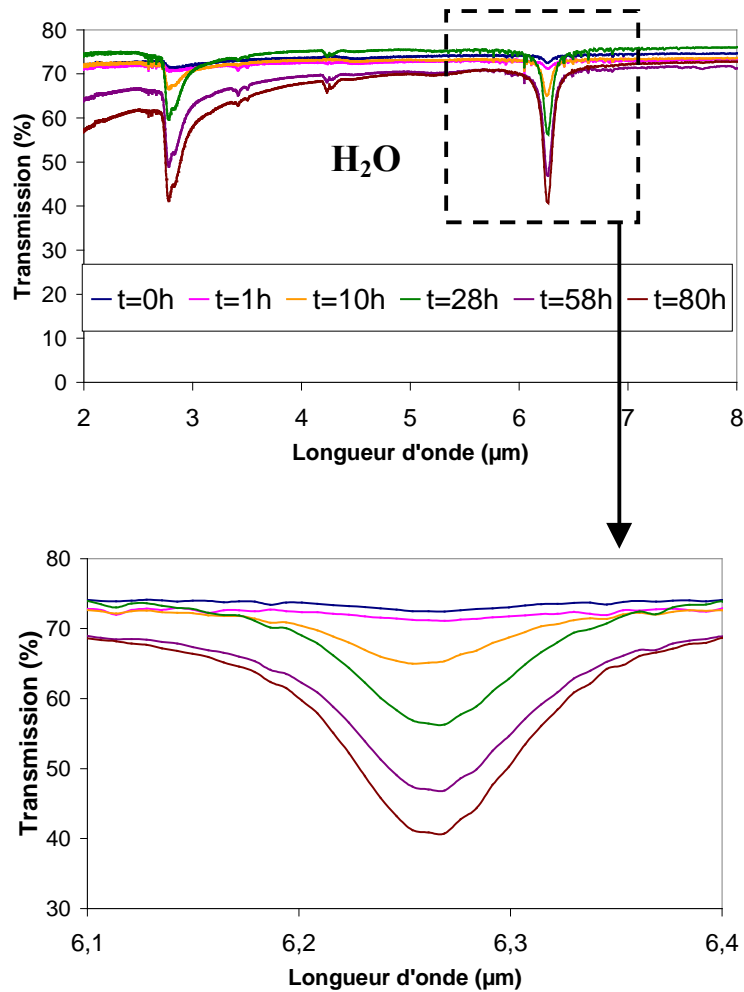
Le CsCl étant un composé hygroscopique, il est donc important de vérifier la résistance à la corrosion de verres contenant une grande quantité de ce produit. Les différents essais de résistance à la corrosion ont été réalisés sur le verre  $49\text{GeSe}_2\text{-}21\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}30\text{CsCl}$  purifié, contenant au final 17% molaire de CsCl.

### 2.6.1 Dans l'eau à température ambiante

Les échantillons plongés dans de l'eau distillée à 20°C ont présenté une extrêmement faible évolution des bandes d'absorption O-H et  $\text{H}_2\text{O}$  après 150 heures d'immersion. La couche présentant une hydrolyse surfacique n'excède pas quelques microns. En effet, un très faible polissage à la poudre d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  permet de revenir à une transmission maximale du verre sans présence de bandes d'absorption.

### 2.6.2 Dans l'eau à 80°C

Lors d'une immersion prolongée du verre  $49\text{GeSe}_2\text{-}21\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}30\text{CsCl}$  purifié dans de l'eau distillé à 80°C, nous pouvons observer une dégradation progressive de la transmission optique à des longueurs d'onde caractéristiques de vibration des liaisons  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{OH}^-$  (figure V.10). Le mécanisme de corrosion n'a pas été étudié en détail. Il est probablement associé à un échange d'ions halogènes  $\text{Cl}^-$  ( $\text{I}^-$  dans le cas d'iodure) par des ions hydroxyles  $\text{OH}^-$ . Après 80 heures de traitement, l'hydrolyse progressive confère aux verres une légère opalescence à la lumière du visible. Un simple polissage de la surface (quelques microns), permet de revenir à un état initial de transmission sans bandes d'absorption provoquées par la corrosion. L'hydrolyse occasionnée sur les verres est donc un phénomène superficiel. L'augmentation de la température provoque une mobilité d'anions supérieure et une accélération du processus d'échange ionique menant à la corrosion superficielle.



**Fig. V.10 Evolution des spectres de transmission infrarouge en fonction du temps d'immersion du verre  $49\text{GeSe}_2\text{-}21\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}30\text{CsCl}$  ( $e=2\text{mm}$ ) purifié dans de l'eau à  $80^\circ\text{C}$**

### 2.6.3 Dans l'acide

Nous avons également testé la résistance du verre à la corrosion dans un bain acide  $\text{HNO}_3$  à forte concentration (14,44M) à titre de comparaison aux verres du système  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-MX}$ . Les verres ont subi une attaque rapide de la surface (30 minutes), amenant à une forte dégradation de la transmission optique. Une perte de masse de 30 mg/h, consécutive à la détérioration de l'échantillon est identique à celle enregistrée dans les verres à base d'antimoine (chapitre III, §7.3). La dissolution du verre engendre une coloration rougeâtre de la solution.

#### **2.6.4 Dans la soude**

L'immersion du verre  $49\text{GeSe}_2\text{-}21\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}30\text{CsCl}$  purifié dans un bain de soude de concentration 0,1M provoque une dégradation progressive du verre par dissolution. La transmission infrarouge en est fortement affectée. Cependant, un simple polissage de la surface permet d'atteindre à nouveau une transmission maximale. Les pertes de masses de 15 mg/h sont quasi identiques à celles observées dans des verres à base d'antimoine contenant des halogénures d'alcalins (chapitre III, §7.4).

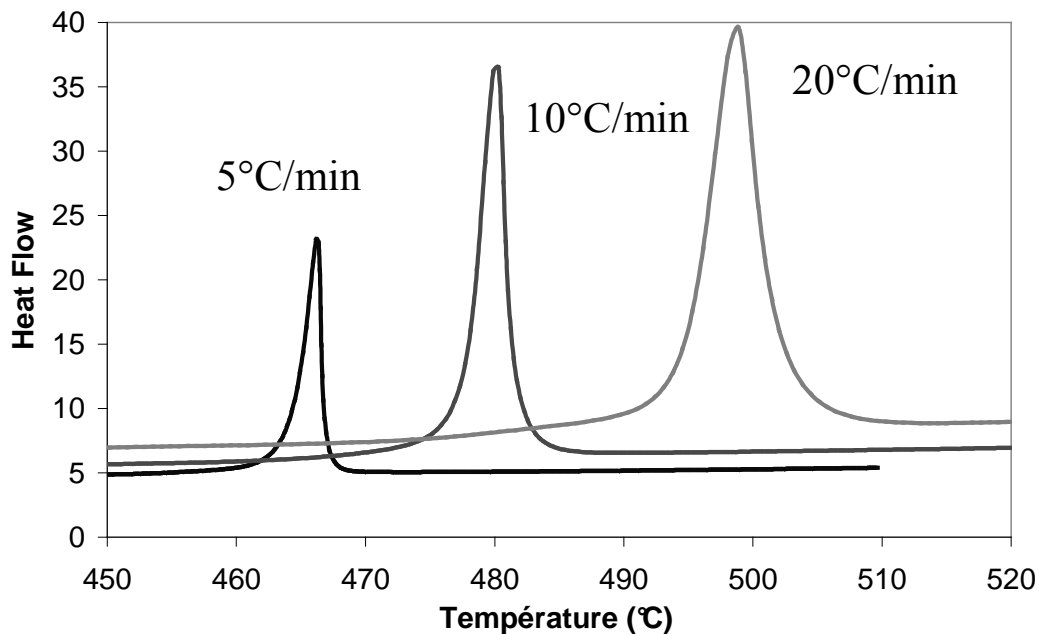
### 3 Etude thermodynamique du verre 63GeSe<sub>2</sub>-27Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-10CsCl

Les verres synthétisés lors de la détermination des domaines vitreux ont été recuits selon un procédé de nucléation-croissance à deux paliers de température. En général, les diverses compositions vitreuses ont conduit à une croissance incontrôlable de cristaux de Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> en surface. Il est probable que cette cristallisation soit favorisée par la présence d'impuretés et de dislocations en surface du verre. Pour cette recherche, une étude systématique préliminaire nous a permis de sélectionner la composition 63GeSe<sub>2</sub>-27Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-10CsCl qui conduit à l'obtention d'une cristallisation volumique de nanocristaux. Ce verre est sans doute celui développant le meilleur compromis entre ses caractéristiques mécaniques, sa transmission dans le visible et sa grande durabilité chimique.

#### 3.1 Méthode non isotherme

##### 3.1.1 Détermination de l'énergie d'activation

Nous avons calculé l'énergie d'activation  $E_a$  de cristallisation du verre 63GeSe<sub>2</sub>-27Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-10CsCl à partir d'une méthode non isotherme, décrite au chapitre IV, pour des lois de chauffe variant de 5 à 20°C/min (figure V.11).



**Fig. V.11. Courbes DSC du verre 63GeSe<sub>2</sub>-27Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-10CsCl obtenues avec différentes vitesses de chauffe.**

Ainsi en reportant  $\ln \alpha$  et  $\ln T_p^2/\alpha$  en fonction de  $1000/T_p$  (figure V.12), nous avons calculé des énergies d'activation de cristallisation de 206,9 KJ/mol et 195,2 KJ/mol selon les méthodes respectivement décrites par Chen et Ozawa (chapitre III). Les valeurs déterminées sont plus importantes que les énergies d'activation proches de 110 KJ/mol calculées pour le verre 60GeSe<sub>2</sub>-30Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-10RbI. L'énergie d'activation du verre 63GeSe<sub>2</sub>-27Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-10CsCl est nettement supérieure à celle calculée pour le verre 60GeSe<sub>2</sub>-30Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-10RbI. Une faible énergie d'activation est caractéristique d'une lente évolution de viscosité du verre en fonction de la température. Ainsi, le mouvement des atomes dans le verre 60GeSe<sub>2</sub>-30Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-10RbI est plus ralenti et permet un meilleur contrôle de la cristallisation.

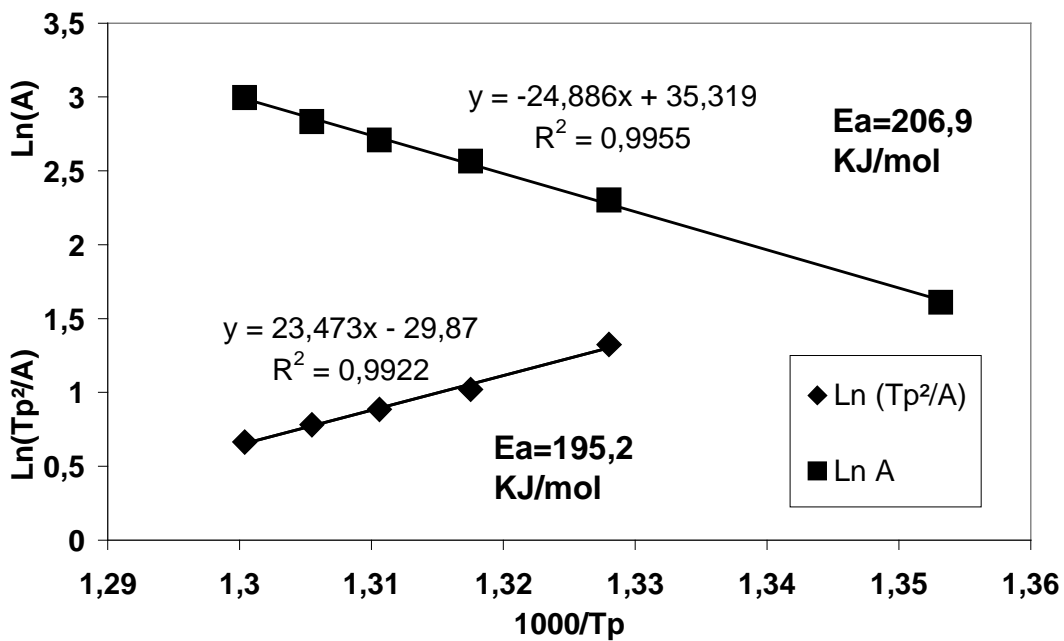


Fig. V.12. Détermination de l'énergie d'activation du verre 63GeSe<sub>2</sub>-27Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-10CsCl par la méthode d'Ozawa et de Chen

### 3.1.2 Calcul de l'exposant d'Avrami

Le coefficient d'Avrami  $n$  a, dans un premier temps été calculé selon l'approche d'Ozawa. Les calculs effectués en traçant l'évolution de  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $\ln(-\ln(1-x))$  à 493°C pour des lois de chauffe de 15, 17, 20°C/min ont conduit à une détermination d'un coefficient d'Avrami  $n$  de 7,7. Le recouvrement des pics obtenus selon différentes lois de chauffe étant très faible, il est difficile de déterminer précisément le coefficient d'Avrami avec cette méthode.

Nous avons par la suite calculé l'exposant d'Avrami par la méthode de Piloyan décrite précédemment (Rel.IV.12) pour une vitesse de chauffe de 10°C/min. Le coefficient d'Avrami déterminé est de 4,4. La valeur  $n$  calculée correspond à un domaine de température variant de 468 à 480°C.

Selon les valeurs du coefficient d'Avrami déterminées précédemment, la croissance cristalline s'effectue selon une croissance contrôlée par l'interface verre/cristal dans 3 dimensions.

### 3.2 Caractérisation des phases cristallisées

Contrairement aux traitements thermiques réalisés sur les verres à base d'antimoine par simple palier de recuit ou par rampe de montée en température, les différentes céramisations expérimentées sur le verre  $63\text{GeSe}_2\text{-}27\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsCl}$  ont démontré qu'un palier de nucléation puis un palier de croissance sont indispensables à la génération d'une cristallisation volumique contrôlable. Les études ont permis de déterminer qu'un palier de 2 heures à  $387^\circ\text{C}$  (soit  $T_g+30^\circ\text{C}$ ) est efficace pour la formation d'un fort taux de nucléi. Un second palier isotherme à une température supérieure permet la croissance de ces germes. Pour des temps de nucléation supérieurs (5 heures) sans palier isotherme de croissance, nous obtenons directement une croissance cristalline inhomogène de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  qui semble prédominer en surface. Les principales caractéristiques thermiques et mécaniques du verre  $63\text{GeSe}_2\text{-}27\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsCl}$  sont présentées dans le tableau V.4.

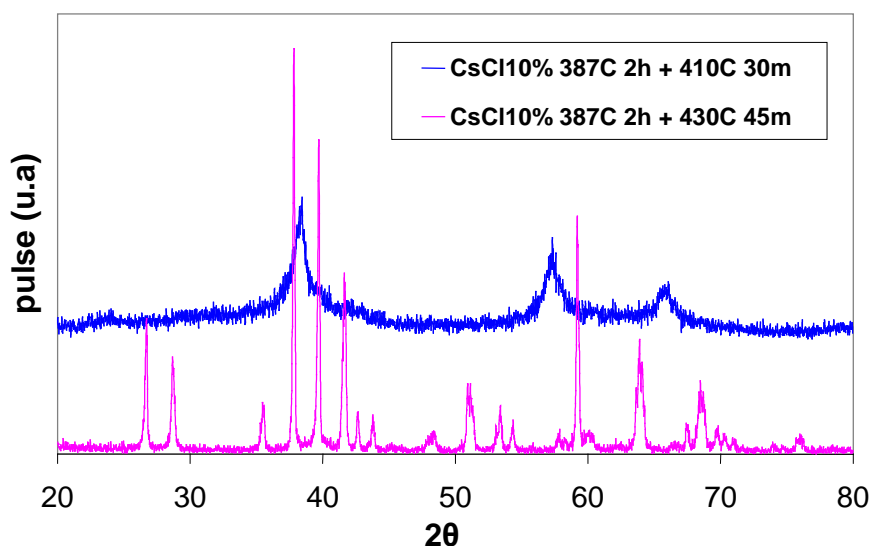
**Tableau V.4. Caractéristiques thermiques et mécaniques du verre  $63\text{GeSe}_2\text{-}27\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsCl}$**

$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_x(^{\circ}\text{C})$	$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	Band-gap (nm)	Dureté ( $\text{Kg.mm}^2$ )	Ténacité $K_{\text{IC}}$ ( $\text{MPa.m}^{1/2}$ )	E (GPa)	Coeff. Poisson	$\alpha$ ( $10^{-6}\text{K}^{-1}$ )
357	458	4,311	656	182,2	0,275	20,5	0,27	16,0

#### 3.2.1 Diffraction RX

Nous avons reporté sur la figure V.13, les diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour le verre  $63\text{GeSe}_2\text{-}27\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsCl}$  recuit à  $387^\circ\text{C}$  durant 2h (vitrocéramique 1) puis à  $410^\circ\text{C}$  ou  $430^\circ\text{C}$  durant 45 minutes (vitrocéramique 2).

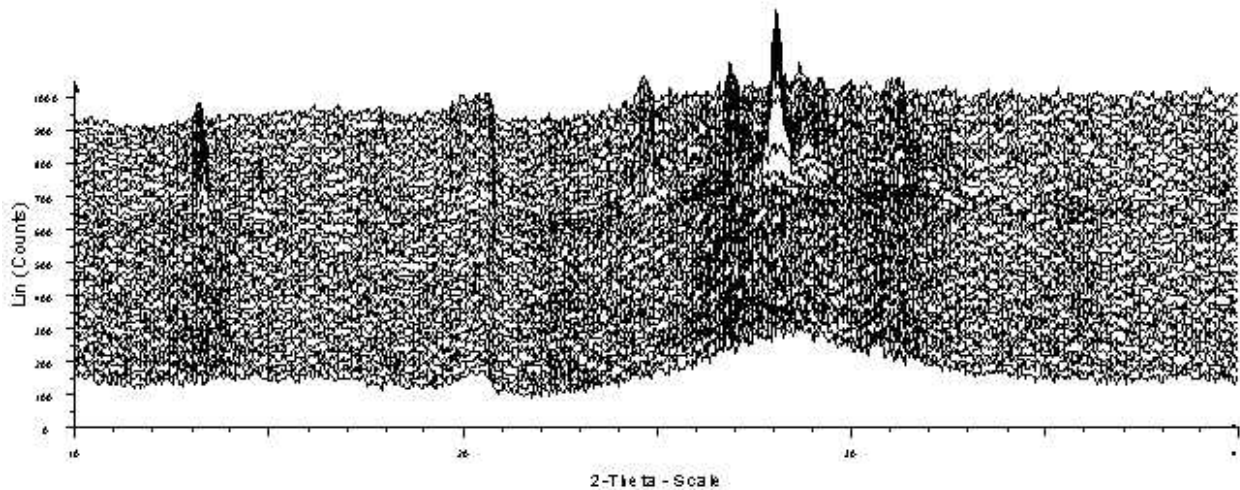




**Fig. V.13. Diffraction RX du verre  $63\text{GeSe}_2\text{-}27\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsCl}$  traités thermiquement selon deux procédures.**

Les pics de diffraction du verre  $63\text{GeSe}_2\text{-}27\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsCl}$  recuit à  $387^\circ\text{C}$  durant 2h et 30min à  $410^\circ\text{C}$  sont caractéristiques de la phase  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . Ce même verre recuit à  $387^\circ\text{C}$  durant 2h et 45min à  $430^\circ\text{C}$  présentent de nombreuses variétés de phase, la première phase  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  a fortement évolué.

La nature des phases a été déterminée en effectuant des scans réguliers de diffraction de rayons X de façon non isotherme. Les données ont été enregistrées en utilisant une loi de chauffe de  $20^\circ\text{C/h}$  de 17 à  $600^\circ\text{C}$  tous les  $20^\circ\text{C}$  durant 45 minutes (figure V.14). Aucune formation de cristaux de CsCl n'a été observée au cours de la montée en température. Un début de cristallisation de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  est observable à partir de  $395^\circ\text{C}$ . Cependant, tous les pics obtenus ne sont pas attribuables à ce seul composé. Il apparaît une seconde phase cristallisée non pure dont nous n'avons pu déterminer la nature.

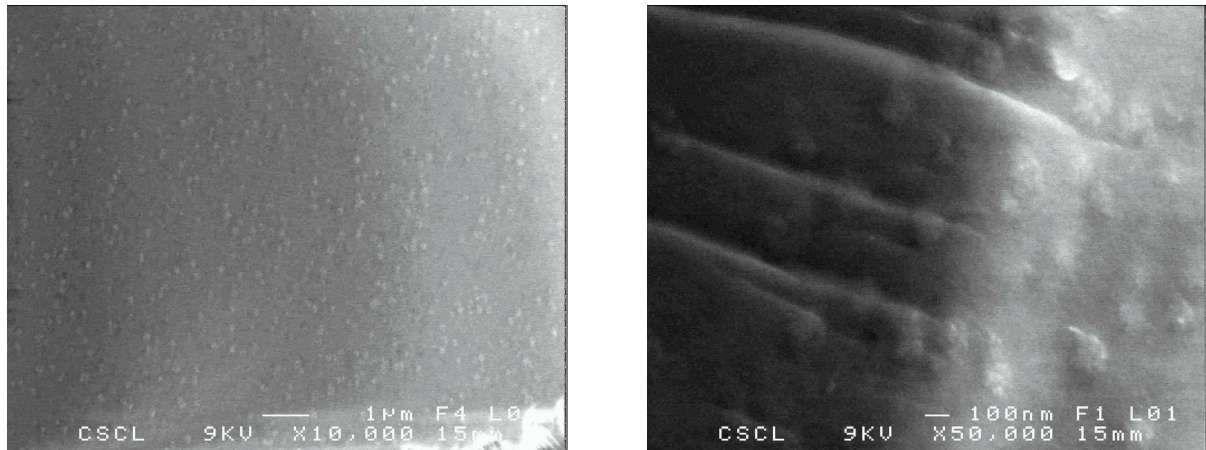


**Fig. V.14. Diffraction RX du verre  $63\text{GeSe}_2\text{-}27\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsCl}$  enregistrée selon une loi de chauffe de  $20^\circ\text{C/h}$  de  $17$  à  $600^\circ\text{C}$  tous les  $20^\circ\text{C}$  durant  $45$  minutes.**

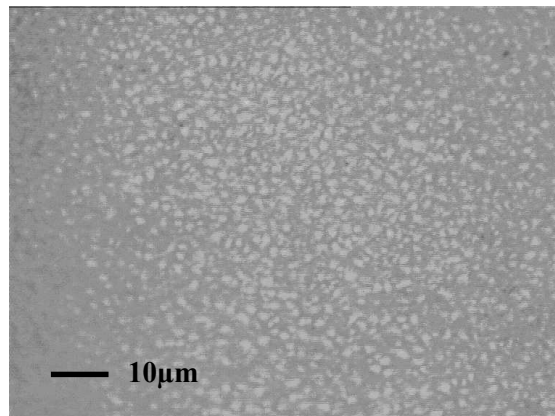
Nous pouvons supposer que la cristallisation continue de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , conduirait à une augmentation du taux de  $\text{GeSe}_2$  et  $\text{CsCl}$  au sein du verre résiduel. Ce processus permettrait d'obtenir une matrice vitreuse résiduelle plus stable thermiquement par recentrage progressif de sa composition vers le centre du diagramme vitreux, mais sans doute moins résistante à la corrosion.

### 3.2.2 MEB

Les vitrocéramiques obtenues ont été observées au MEB (figure V.15 et V.16) selon la méthode décrite précédemment (chapitre II). Les photos dévoilent une forte densité de cristaux de  $100\text{ nm}$  incorporés dans le verre. Le fait de ne pas être en présence d'une séparation de phase explique la forte augmentation de la ténacité par génération de nanocristaux. A fort grossissement ( $\times 50\,000$ ), on observe des cristaux formés d'agglomérats de  $10\text{ nm}$  de natures différentes. Nous pouvons supposer que la cristallisation de la première phase, à faible énergie surfacique, engendre la cristallisation d'une seconde en son voisinage.



**Fig. V.15. Observation au MEB de la vitrocéramique 1.**



**Fig. V.16. Observation au microscope optique de la vitrocéramique 2.**

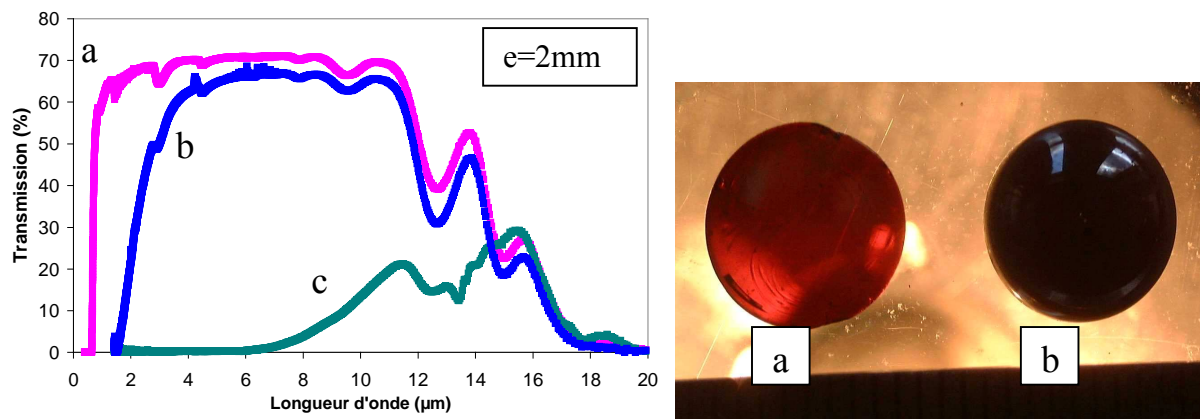
Un taux de cristallisation situé entre 15 et 20% a été déterminé selon la méthode décrite au chapitre IV (Rel.IV.15) pour le verre recuit à 387°C durant 2h et 30m à 410°C. Ce taux augmente jusqu'à 60% pour un verre recuit à 387°C durant 2h et 45m à 430°C (figure V.16). Il existe trois phases de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  susceptibles de cristalliser [12]. La cristallisation de phase de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  d'indice de réfraction ( $n=2,4$ ) proche de celui du verre ( $n=2,6$ ), permet de générer une densité de cristaux supérieure à celle obtenue par cristallisation d'halogénures d'alcalins, sans perte de transmission excessive dans l'infrarouge.

Contrairement aux études précédentes, nous ne sommes pas en présence d'une solution solide saturée en halogénures d'alcalins menant à la cristallisation de ces derniers composés par diffusion de cations. Dans ce cas, l'enthalpie libre minimale du verre est recherchée de façon thermodynamique en rejetant de son réseau les structures triangulaires  $\text{GaSe}_3$ , qui s'agglomèrent.

### 3.3 Evolution des propriétés

#### 3.3.1 Optiques

La courbe de transmission de la vitrocéramique (b) céramisée à 387°C durant 2h et 30m à 410°C dévoile un shift du band-gap optique vers les grandes longueurs d'onde et aucune modification importante dans la région 8-12  $\mu\text{m}$ . La vitrocéramique obtenue après traitement thermique de 2h à 387°C et 45m à 430°C présente un fort décalage du band-gap et une baisse significative de la transmission maximale. Ainsi une température trop élevée (100°C au-dessus de  $T_g$ ) conduit à une croissance rapide de cristaux pouvant rendre le composite opaque aux rayonnements infrarouges. Nous avons présenté sur la figure V.17, la photographie du verre de base  $63\text{GeSe}_2\text{-}27\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsCl}$  et de la vitrocéramique obtenue après traitement thermique de 2h à 387°C puis 30min à 410°C.



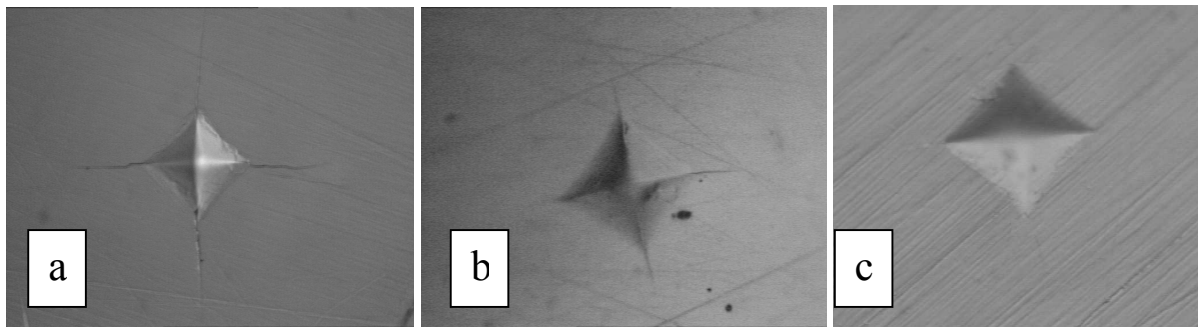
**Fig. V.17. Transmission infrarouge du verre de base  $63\text{GeSe}_2\text{-}27\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsCl}$  non traité (a), traité thermiquement à 387°C durant 2h et 30m à 410°C (b), à 387°C durant 2h et 45m à 430°C (c).**

Le début de transmission est repoussé vers le proche infrarouge en raison de la perte optique par diffusion. Le décalage du début de transmission au delà du visible devrait rendre noire la vitrocéramique. La lumière rouge n'est pas absorbée, mais fortement diffusée, expliquant ainsi la couleur rouge de la vitrocéramique. Nous supposons cependant que le chlore est maintenu au squelette vitreux, une matrice vitreuse résiduelle uniquement constituée de  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$  aurait arboré une teinte noire.

### 3.3.2 Dureté-Ténacité

La génération de nanocristaux de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  au sein de la matrice vitreuse a provoqué une diminution de la dureté de 15% par rejet de cette phase du squelette vitreux et une très forte augmentation de la ténacité (tableau V.5). La vitrocéramique (b) présente une nette diminution de la taille des fissures (figure V.18) par rapport au verre de base (a) tandis que la vitrocéramique (c) ne présente plus de fissures aux abords des empreintes d'indentations pour un poids et un temps de charge identique. La forte augmentation de la ténacité peut être expliquée par deux phénomènes :

- la présence de nanocristaux ralentit la propagation des fissures
- la diminution de la dureté qui rend généralement la création de fissures plus difficiles.



**Fig. V.18.** Observation au microscopique optique d'empreintes réalisées par indenteur sur le verre a (a), sur la vitrocéramique b (b) et la vitrocéramique c (c).

**Tableau V.5.** Propriétés mécaniques du verre  $63\text{GeSe}_2\text{-}27\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsCl}$  et des vitrocéramiques (b) et (c).

	Dureté (Kg.mm <sup>2</sup> )	Ténacité (MPa.mm <sup>1/2</sup> )
Verre (a)	182,2	0,227
Vitrocéramique (b)	174,2	0,425
Vitrocéramique (c)	157,6	0,616

### 3.3.3 Coefficient de dilatation thermique

Bien que le coefficient de dilatation de la phase  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  cristallisée soit de  $8,9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  à 20°C, le coefficient de dilatation du composite a faiblement évolué par cristallisation de nouvelles phases (tableau V.6).

**Tableau V.6. Coefficient de dilatation thermique du verre  $63\text{GeSe}_2\text{-}27\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsCl}$  et des vitrocéramiques (1) et (2).**

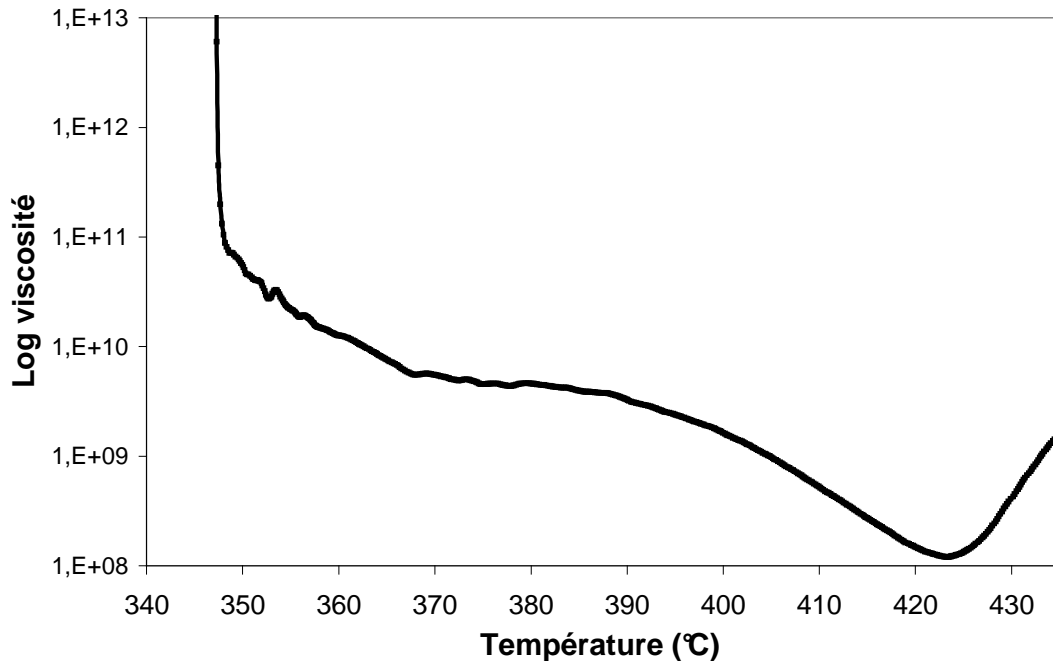
	$\alpha$ ( $10^{-6}\text{K}^{-1}$ )
Verre	16
Vitrocéramique 1	16
Vitrocéramique 2	15,3

La forte augmentation de la ténacité et le maintien ou la baisse simultanés du coefficient de dilatation confèrent aux vitrocéramiques une résistance accrue aux chocs thermiques.

### 3.4 Aptitude à la mise en forme par moulage

#### 3.4.1 Mesure de viscosité

Nous avons étudié la viscosité du verre  $63\text{GeSe}_2\text{-}27\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsCl}$  sur un rhéomètre (Rheotronic de chez Theta Industries) selon la méthode du 'parallel plate' énoncée au chapitre IV pour une vitesse de chauffe de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Le point de Littleton obtenu à une viscosité  $\eta=10^{7.6}$  Poises, correspondant à la température de ramollissement du verre, n'a pu être atteint (figure V.19). Un minimum de viscosité à  $\eta=10^8$  Poises est obtenu à  $423^\circ\text{C}$ . L'augmentation de la viscosité au delà de  $423^\circ\text{C}$  est liée à la rigidification du matériau par cristallisation de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . La figure V.19 montre que la mise en forme de la vitrocéramique doit être effectuée à une viscosité supérieure à  $10^8$  Poises.



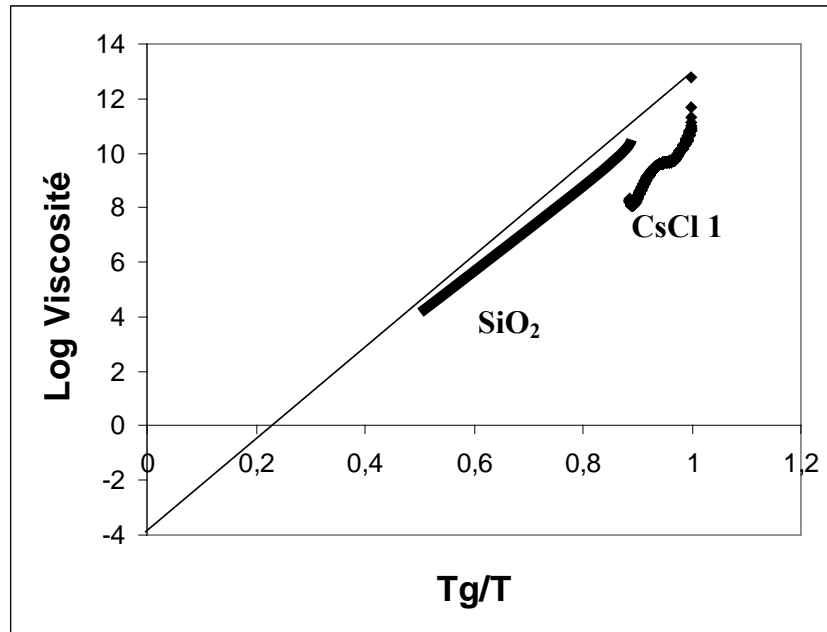
**Fig. V.19. Viscosité du verre  $63\text{GeSe}_2\text{-}27\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsCl}$  en fonction de la température**

Il est possible de déterminer la fragilité du verre en examinant la dépendance de la viscosité du verre en fonction de la température à partir de la relation suivante [13] :

$$\text{Log } \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (\text{Rel.V.1}) \quad \text{avec } A, B: \text{ constantes; } T \text{ et } T_0 : \text{ températures (K)}$$

Ainsi des verres considérés comme durs tels que la silice suivent la relation V.1 par une droite (figure V.20), tandis que les verres fragiles montrent une forte déviation par rapport

à cette loi. La figure V.20 montre que le verre 63GeSe<sub>2</sub>-27Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-10CsCl (CsCl 1) est un verre dit fragile.



**Fig. V.20. Définition cinétique de la fragilité des liquides formateurs de verres selon Angell**

### 3.4.2 Moulage et céramisation combinés

La mesure de viscosité montre que lorsque le verre est chauffé à des températures compatibles à une mise en forme par fibrage ou par moulage, des cristaux sont générés à l'intérieur du verre. Ainsi, la possibilité de combiner le moulage et la céramisation du verre 63GeSe<sub>2</sub>-27Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-10CsCl a été étudiée.

Différents essais ont été effectués pour combiner la céramisation du verre et sa mise en forme. Les expériences ont été réalisées en utilisant le montage décrit au chapitre IV pour mesurer la déformation d'un disque d'épaisseur de 3mm avec une pression de 100g/cm<sup>2</sup>. Les valeurs de déformation de ce disque sous différents traitements thermiques sont rassemblées dans le tableau V.7.

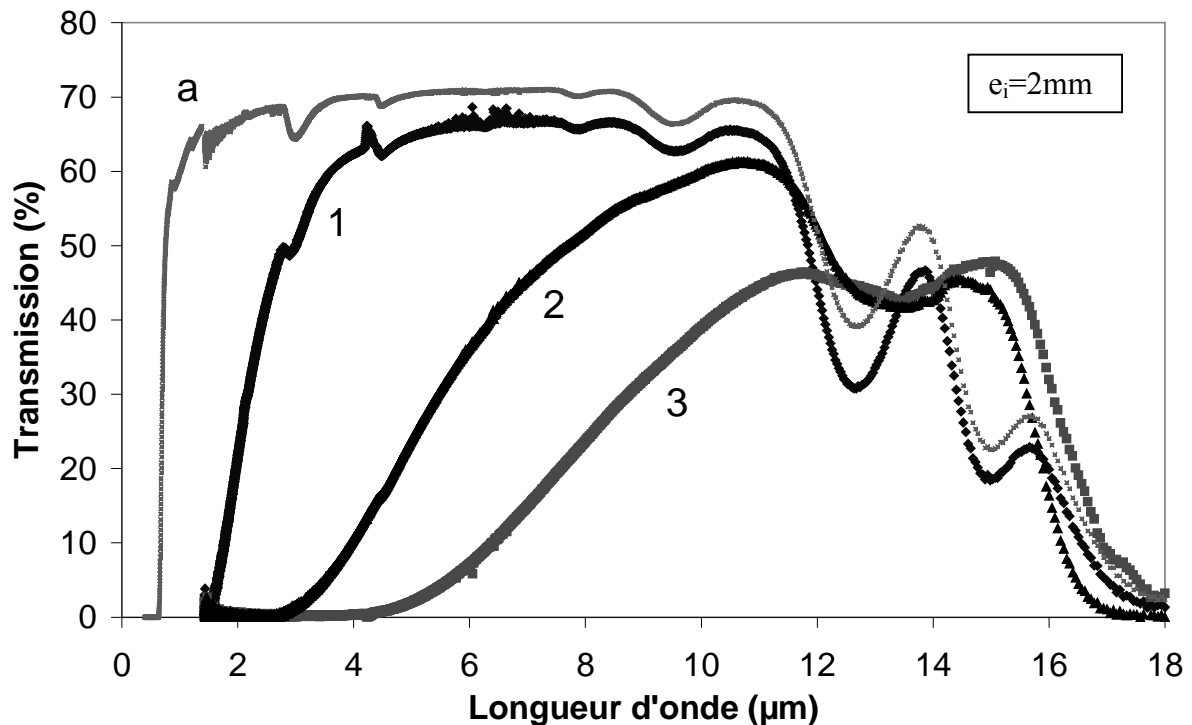
**Tableau V.7. Déformation du verre 63GeSe<sub>2</sub>-27Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-10CsCl sous différentes conditions.**

	Traitement thermique	Diminution d'épaisseur (mm)
Vitrocéramique 1	387°C 2h, 410°C 30min	0,03
Vitrocéramique 2	387°C 2h, 423°C 20min	0,12
Vitrocéramique 3	3°C/min jusqu'à 450°C	0,09



Ces traitements thermiques permettent la génération de cristaux de taille submicronique au sein du verre. On peut remarquer que cette déformation est relativement faible, indiquant une mauvaise aptitude au moulage de ce verre dans ces conditions expérimentales.

La transmission de ces vitrocéramiques est comparée à celle du verre de base (figure V.21). On peut remarquer que la vitrocéramique 1 présente une transmission maximale comparable à celle du verre dans le domaine des grandes longueurs d'onde. Par contre, la transmission des deux autres vitrocéramiques est fortement détériorée.



**Fig. V.21. Transmission du verre  $63\text{GeSe}_2\text{-}27\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsCl}$  (a) et des vitrocéramiques 1, 2 et 3**

Si on augmente la pression du moulage de  $100\text{g/cm}^2$  à  $400\text{g/cm}^2$ , le disque est comprimé de  $0,24\text{mm}$  au lieu de  $0,03\text{mm}$  avec des conditions expérimentales identiques. Ainsi, afin de faciliter le moulage de ces vitrocéramiques, une pression relativement importante est certainement préférable.

Une irisation se produit en surface des échantillons au cours de la céramisation et du moulage. Nous supposons que ce phénomène est lié à l'oxydation superficielle quand le verre

est chauffé à des températures supérieures à  $T_g$ . Ceci devrait être éliminé en chauffant les échantillons sous atmosphère neutre.

Contrairement à la cristallisation d'halogénures d'alcalins, essentiellement contrôlée par la mobilité des ions, la cristallisation de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  est liée à un phénomène thermodynamique, contrôlée par la modification de viscosité de la matrice vitreuse. La pression exercée lors du moulage engendre une flexibilité accrue du réseau vitreux et sans doute une augmentation de la cristallisation.

En prolongeant la courbe de viscosité, nous observons que le point de ramollissement du verre ( $\log \eta = 10^{7,6}$ ) pourrait être atteint à une température de  $432^\circ\text{C}$  soit  $9^\circ\text{C}$  supérieure à la température de viscosité minimale actuelle. A cette température la croissance cristalline est très rapide comme le montre la figure V.21. Une optimisation de composition par augmentation du taux d'halogénures d'alcalins ou du rapport entre gallium et germanium ou encore une optimisation de la procédure de moulage est nécessaire pour obtenir des composants optiques transparents dans l'infrarouge.

## **4 Echange ionique dans le verre 56GeSe<sub>2</sub>-24Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-20KI par trempe chimique**

### **4.1 Introduction**

Les défauts de surface sont la cause principale de la rupture brutale des composants en verre. Afin de réduire les risques de fissures à partir de la surface, de nombreuses techniques visant à créer une compression superficielle ont été mises au point ces dernières années sur les verres de silicates. Nous avons souhaité reporter les méthodes utilisées sur les verres d'oxydes aux verres de chalcogénures. Les trois méthodes actuellement utilisées sont :

- trempe thermique
- trempe chimique par échange ionique
- par dépôt de revêtement protecteur de coefficient de dilatation différent

Les contraintes de compression créées en surface lors de ces différentes trempes par ces techniques permettent une augmentation superficielle de la dureté. La technique consistant à ajouter un revêtement protecteur au verre ne sera pas envisagée au cours de notre étude. La trempe thermique consiste à chauffer l'échantillon considéré jusqu'à sa température de ramollissement, puis à refroidir rapidement sa surface externe par jets d'air. Le cœur de celui-ci encore chaud accommode la contraction de la surface, toutes les contraintes internes sont alors relaxées. Finalement, lorsque le cœur refroidit, il se contracte et permet ainsi de mettre la surface en compression. L'importante dureté et la fragilité occasionnées lors de la trempe thermique ne permettent aucune manipulation de l'échantillon tel que le découpage. Cette technique a la particularité d'être applicable à toutes compositions vitreuses, à condition que le coefficient de dilatation du verre ne soit pas trop faible. Ce procédé est particulièrement adapté pour l'amélioration des propriétés mécaniques de lentilles.

Des disques de 2 mm d'épaisseur du verre 2S2G présenté précédemment ont été chauffés à  $T_g$  avant d'être refroidis à l'air ambiant sous un flux d'air comprimé. La dureté de ce verre a été mesurée en amont et en aval de l'expérience.

Cette technique nécessite un contrôle précis du flux d'air projeté. La pression d'air comprimé utilisée est de 4 bars. La majorité des verres ayant subi ce refroidissement rapide ont fissuré. Les mesures mécaniques effectuées par indentation Vickers sur le verre 2S2G

trempe ont montré une augmentation de dureté surfacique jusqu'à 15% supérieure ( $H_v = 220 \text{ Kg/mm}^2$ ) et un maintien de la résistance à la propagation de fissures.

Bien que les résultats soient prometteurs, cette technique nécessiterait une optimisation des conditions de trempe en contrôlant l'écart Trecuit/Tg, et la vitesse de refroidissement pour éviter la rupture des échantillons. Nous nous sommes donc principalement axés sur des expérimentations de trempe chimique dont la contrôlabilité du processus est facilitée.

## 4.2 Définition et théorie

La trempe chimique consiste à modifier la composition chimique de la surface du verre. Diverses méthodes peuvent être utilisées. Il est possible de souder une couche de verre ayant un coefficient de dilatation plus faible (procédé Schott), on peut aussi désalcaniser en surface (diminuer la teneur en oxyde de sodium) en mettant l'objet dans une atmosphère d'oxyde de soufre ou d'eau. Nos verres ne nous permettent pas d'utiliser une de ces deux méthodes. Notre choix s'est porté sur l'immersion d'un échantillon de verre dans une solution de sels fondus pour engendrer une modification de la composition chimique du verre par échange de cations. Les cations présents dans la matrice vitreuse sont remplacés par des cations de taille plus importante qui mettent la surface du verre en compression (figure V.22).

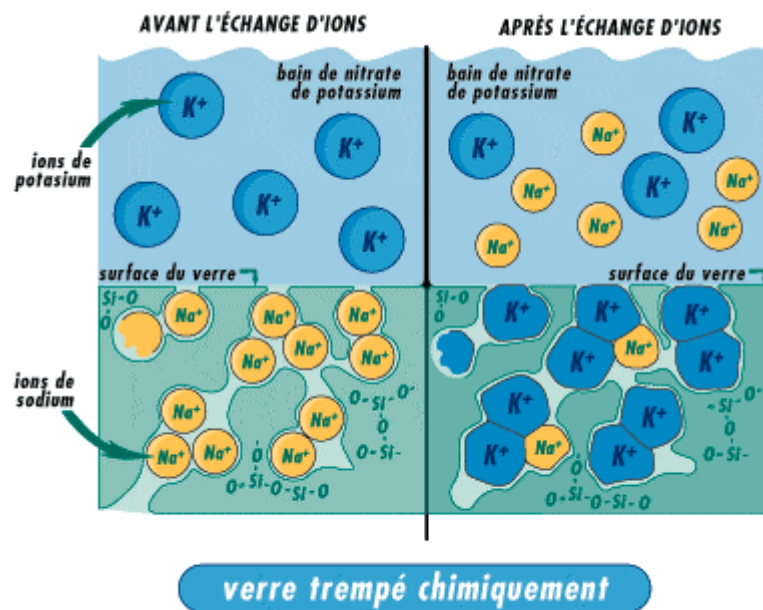


Fig. V.22. Processus de trempe chimique dans des verres sodocalciques

La trempe chimique introduit à la surface du verre des précontraintes de compression pour neutraliser l'effet des micro-fissures. Nous allons nous atteler à présenter ce qui est actuellement réalisé dans l'industrie verrière pour consolider les verres sodo-calciques.

Le processus de trempe chimique consiste à placer le verre pendant une période donnée dans un bain de nitrate de potassium en fusion maintenu à une température de 460° C. Pendant le cycle d'immersion, une migration des ions de potassium et de sodium se produit. Les ions de potassium plus gros «s'enfoncent» dans les espaces vides laissés à la surface du verre par les ions de sodium plus petits qui, quant à eux, migrent vers la solution de nitrate de potassium. Cette migration des ions plus gros à la place des plus petits met les surfaces du verre en état de compression et le cœur en état de tension compensatoire. Le verre se retrouve ainsi renforcé. L'échange ionique permet d'obtenir les avantages suivants :

- il offre une résistance mécanique huit fois plus élevée qu'un verre similaire recuit (non trempé);
- La force de compression des surfaces d'un verre sodocalcique trempé chimiquement peut atteindre jusqu'à 690 MPa sur une épaisseur d'environ 32  $\mu\text{m}$ ;
- Après traitement, le verre trempé chimiquement conserve sa couleur ainsi que ses propriétés de transmission lumineuse ;
- Si le verre trempé chimiquement est brisé, il se fracasse en fragments aux arêtes tranchantes comme un verre recuit (non trempé).
- Le verre trempé chimiquement peut être retaillé après la trempe, mais perd alors totalement ses propriétés. Ces bandes reviennent alors à leurs propriétés de verre recuit. Il est donc préférable de tailler et de façonner le verre avant le processus de trempe chimique.

Bien qu'il existe plusieurs mécanismes élémentaires de diffusion dans les matériaux (échange simple, échange cyclique, lacunaire, interstitiel direct et indirect, 'crowdion'), le mécanisme fréquemment utilisé au cours de la trempe chimique est celui de l'échange simple. Les mécanismes de diffusion interstitielle nécessitent que le cation qui s'insère soit plus petit que celui déjà présent.

Les premières trempes chimiques effectuées sur des verres de chalcogénures viennent d'être réalisées par Wang et al. [14]. Ces études ont été réalisées sur des verres à base de soufre. Des profondeurs de diffusion de  $K^+$  dans un verre du système  $GeS_2-Ga_2S_3-AgX$  (avec  $X=Cl, Br, I$ ) supérieures à  $250\mu m$  ont été mesurées. La transmission et les propriétés des verres n'ont cependant pas été présentées.

### 4.3 Mode opératoire

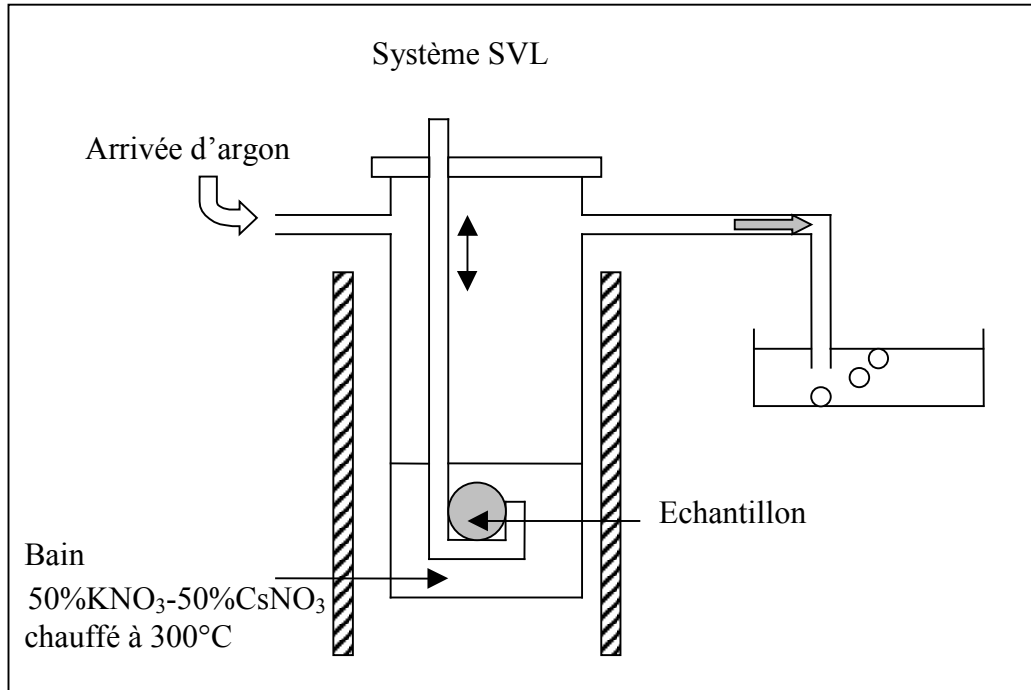
Le verre  $56GeSe_2-24Ga_2Se_3-20KI$  a été choisi dans l'optique de réaliser des expériences d'échange ionique d'alcalins. Ce verre possède une température de transition vitreuse relativement élevée de  $335^\circ C$  ainsi qu'une bonne résistance à la cristallisation. Les principales propriétés mécaniques et thermiques de ce verre sont présentées dans le tableau V.8.

**Tableau V.8. Principales propriétés mécaniques et thermiques du verre**  
 **$56GeSe_2-24Ga_2Se_3-20KI$**

$T_g$ ( $^\circ C$ )	$T_x$ ( $^\circ C$ )	Dureté (Kg.mm <sup>2</sup> )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\alpha$ (MPa.mm <sup>1/2</sup> )	Module d'Young E (GPa)
335	----	160,7	4,22	19,0	16,5

Des échantillons de verres possédant une haute température de transition vitreuse permettent de travailler sur de plus vastes choix de sels de bain fondus. Nous avons opté pour travailler avec un bain de sels de nitrate qui possède de nombreux avantages : il se dissout dans l'eau, possède une température de fusion relativement faible et ne réagit pas avec les verres de chalcogénures. En effet, il est possible de faire varier le rapport  $CsNO_3/KNO_3$  de 50/50 à 20/80 en maintenant une température de liquidus inférieure à  $240^\circ C$ . Un bain contenant 50% mol. de  $KNO_3$  et 50% mol.  $CsNO_3$  a été réalisé en chauffant le mélange à  $450^\circ C$  pour permettre une meilleure homogénéisation, le bain est ensuite refroidi à la température ambiante. Cette composition a été choisie car elle correspond au point de liquidus le plus bas ( $220^\circ C$ ). L'idée est de substituer les ions  $K^+$  dans les verres par des ions  $Cs^+$ , ce qui donne un rapport de taille d'ions substitués de 1,24, ce rapport est inférieur à celui utilisé habituellement pour des verres sodocalciques de 1,4 ( $Na^+/K^+$ ).

Les expérimentations sont réalisées sous atmosphère inerte d'argon pour éviter l'oxydation superficielle du verre à des températures proches de  $T_g$ . Le disque de verre de 2mm d'épaisseur est alors directement plongé dans le bain fondu (figure V.23).

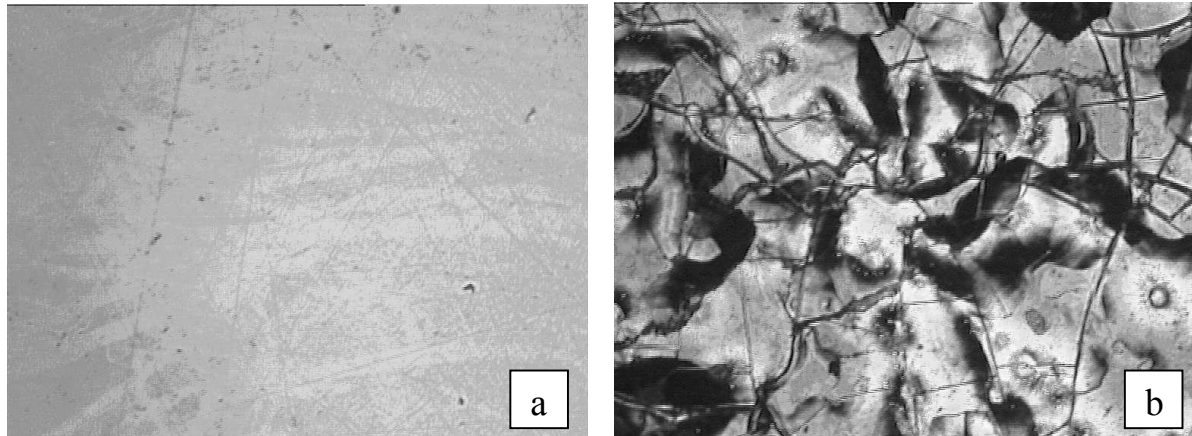


**Fig. V.23. Mode opératoire des essais d'échange ionique**

Afin d'éviter tout choc thermique, l'échantillon et le bain sont simultanément chauffés dans l'enceinte jusqu'à la température souhaitée. Le verre est ensuite plongé dans le bain durant le temps imparti. A la fin de l'expérience, il est sorti à chaud du bain puis lentement refroidi jusqu'à température ambiante. Par la suite, le disque est nettoyé à l'eau distillée dans le but de dissoudre le bain  $CsNO_3/KNO_3$ . Le recuit proche de  $T_g$  a été évité dans le but de ne pas relaxer les contraintes créées par échange ionique.

#### 4.4 Profil d'analyse chimique

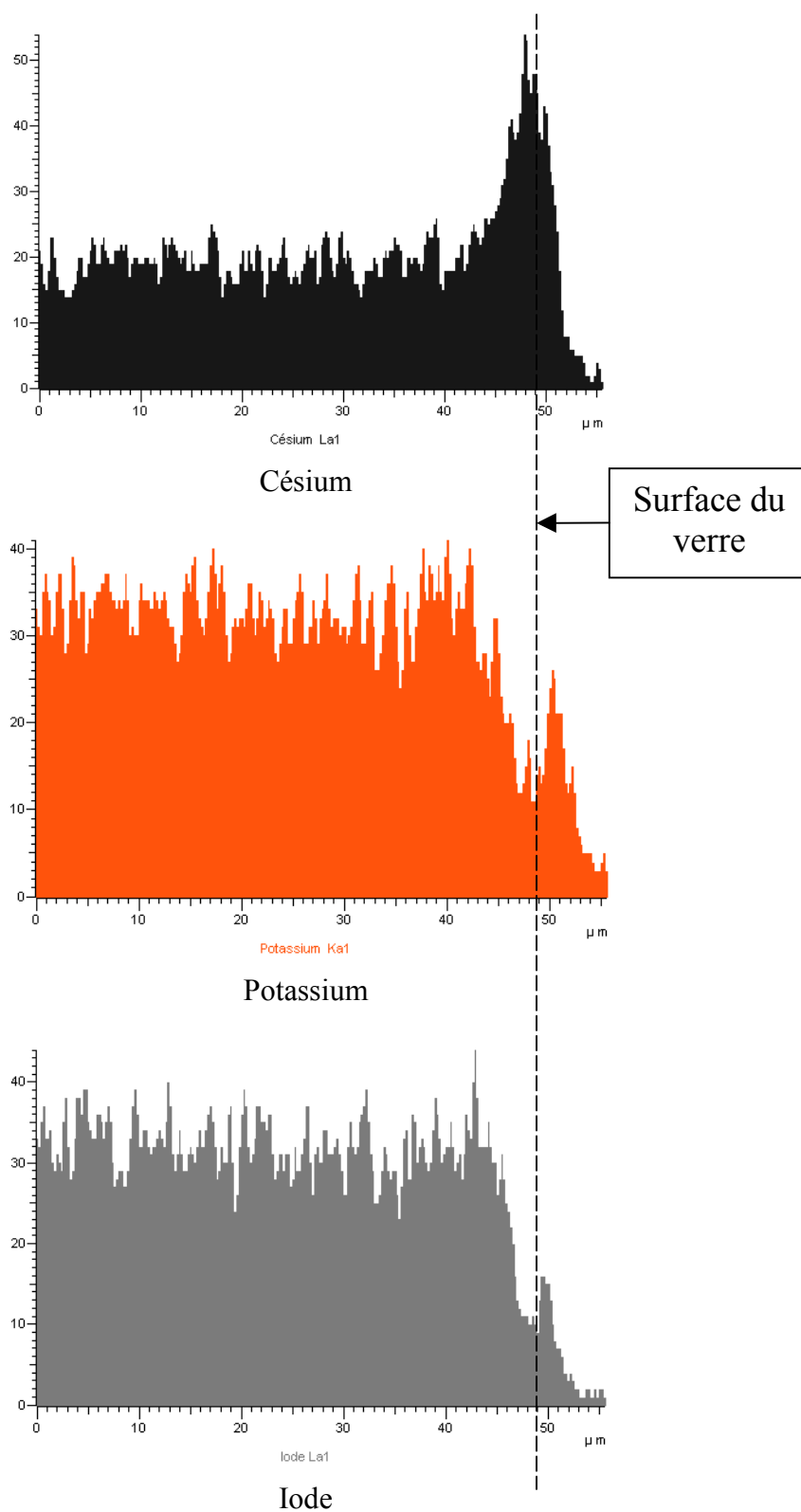
Si le temps d'échange est supérieur à 3 heures, la surface de l'échantillon présente des craquelures (figure V.24). Ceci est vraisemblablement induit par les fortes contraintes créées en surface par l'échange d'ions  $K^+$  par de plus gros ions  $Cs^+$ .



**Fig. V.24. Etat de la surface du verre  $56GeSe_2-24Ga_2Se_3-20KI$  avant (a) et après échange ionique 120 heures à  $300^\circ C$  (b).**

Le polissage de la tranche des échantillons s'est effectué dans de la résine pour faciliter la réalisation d'essais mécaniques et la visualisation au MEB. La profondeur et le profil de diffusion ont été analysés à l'aide d'un MEB équipé d'EDS. Les profils d'analyse quantitative des 3 éléments indiquent une diminution progressive de la concentration de potassium et d'iode aux abords de la surface du verre et une augmentation du pourcentage de césium (figure V.25). Le système de comptage par EDS utilise une sonde qui effectue un scan sur une surface avoisinant  $1 \text{ à } 2 \mu m^2$ , il est donc compréhensible que nous n'observions pas un pic maximal de teneur en césium au niveau même de la surface de l'échantillon, mais en léger décalage.

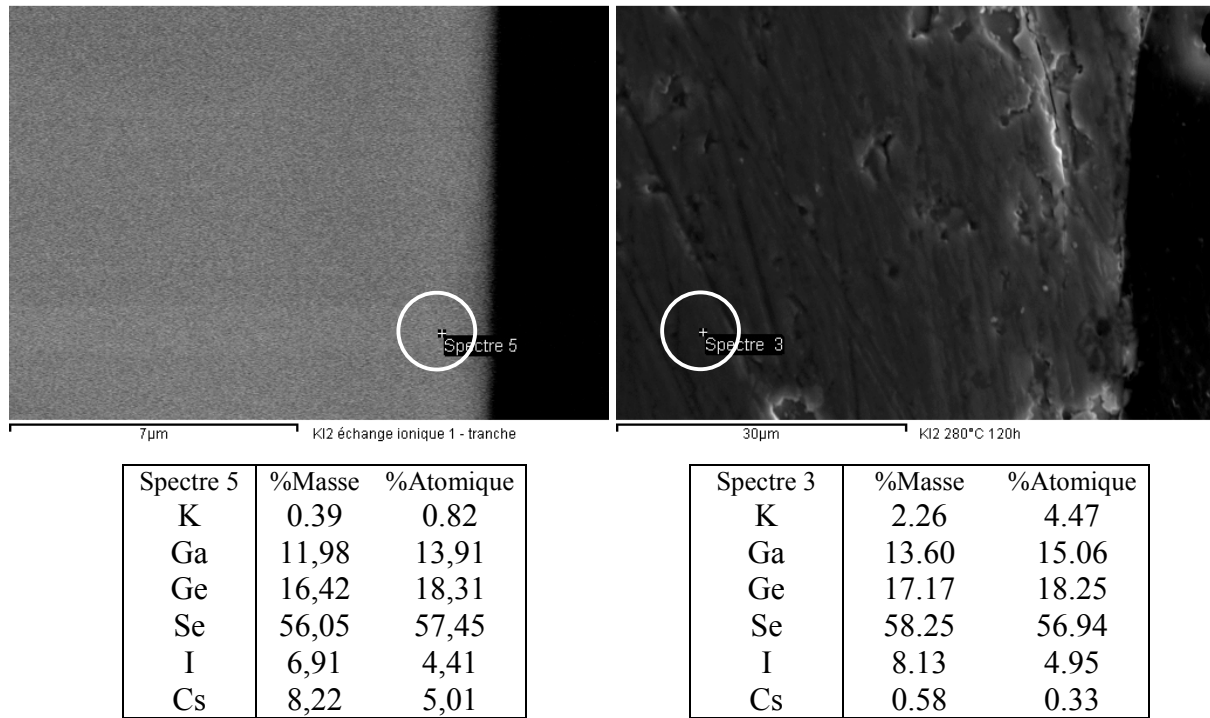




**Fig. V.25. Analyses EDS de la tranche du verre  $56\text{GeSe}_2\text{-}24\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}20\text{KI}$  après échange ionique à  $280^\circ\text{C}$  pendant 120 heures.**

Les autres éléments, Ge, Ga et Se ne diffusent pas puisque leur concentration reste inchangée. Les valeurs respectives des teneurs en éléments sont répertoriées dans le tableau V.9.

**Tableau V.9. Teneurs en éléments pour une analyse située dans la zone d'échange ionique (spectre 5) et située en dehors de la zone d'échange ionique (spectre 3)**



L'équation  $d = \sqrt{D_{eff}\tau}$  [15] permet de calculer le coefficient de diffusion effectif,  $d$  étant la profondeur de diffusion et  $\tau$  le temps d'échange. Nous avons déterminé un coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$  de  $Cs^+$  dans le verre de  $2,1 \times 10^{-5} \mu m^2/s$  à  $280^\circ C$  et de  $5,2 \times 10^{-4} \mu m^2/s$  à  $310^\circ C$ . La forte différence de rayon atomique entre  $K^+$  et  $Cs^+$  explique le faible coefficient de diffusion effectif. Une augmentation de température du bain fondu permettrait une augmentation de la diffusion selon :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{Rel.V.2})$$

Avec  $D$  : coefficient d'interdiffusion

$D_0$  : facteur de fréquence ( $cm^2/s$ )

$Q$  : Energie d'activation nécessaire au saut d'une position à une autre

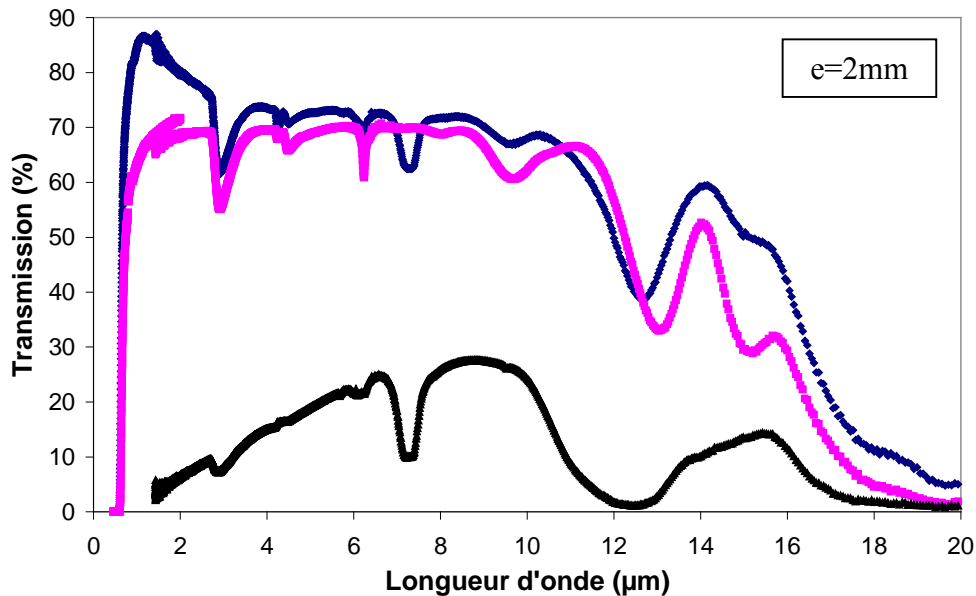
$R$  : constante des gaz parfaits

$T$  : Température

Dans notre cas, nous sommes limités par la température de transition vitreuse du matériau. En effet, nous avons constaté précédemment qu'une haute température de bain fondu peut mener à la détérioration de l'échantillon dans sa globalité. Il a été démontré par Jambon et al. que la diffusivité d'un alcalin est fortement liée à son rayon ionique [16]. Ainsi, à température équivalente, les éléments de faible rayon ionique diffusent plus rapidement. C'est pourquoi, l'immersion d'un verre du système  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-NaI}$  dans un bain  $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$  ou d'un verre du système  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-KI}$  dans une solution  $\text{RbNO}_3/\text{KNO}_3$  diminuerait d'une part le temps d'immersion pour une profondeur de diffusion donnée et d'autre part les contraintes engendrées par échange de cations à fort rayon ionique. Ceci devrait permettre une augmentation de la profondeur de diffusion et une diminution des contraintes mécaniques surfaciques entraînant l'écaillage superficiel.

#### 4.5 Transmission

Les courbes de transmissions ont fortement évolué en fonction du temps d'immersion du verre dans le bain. Pour des durées relativement courtes et à basse température, la transmission ne change pratiquement pas (figure V.26).



**Fig. V.26.** Courbes de transmission du verre  $56\text{GeSe}_2\text{-}24\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}20\text{KI}$  (---) après échange ionique à  $250^\circ\text{C}$  pendant 70 heures (---) et à  $300^\circ\text{C}$  pendant 160 heures(---).

Pour de longs traitements, l'échantillon a fortement perdu en transmission ou est devenu totalement opaque aux rayonnements infrarouges. L'utilisation d'un bain à base d'oxydes pendant de longues durées occasionne une augmentation de la bande d'absorption

Ge-O (12,8  $\mu\text{m}$ ) et l'on observe la création d'une bande à 7,2  $\mu\text{m}$ , caractéristique de la vibration d'une liaison à base d'oxyde. Le verre traité durant 70h à 250°C présente une augmentation de la transmission dans la bande 0,8 à 2 $\mu\text{m}$ . Ce phénomène est lié à la création d'une couche anti-reflet. Il est intéressant de noter que l'échange ionique permet la diminution de la bande d'absorption centrée à 9,5 $\mu\text{m}$  attribuable à une liaison Se-H.

#### 4.6 Flexion 3 points

Il existe deux techniques de flexion possibles pour montrer l'efficacité de l'échange ionique sur les propriétés mécaniques du verre. La première méthode est la flexion 3 points qui nécessite l'utilisation d'éprouvettes de verre de dimension spécifique. Elle permet de solliciter en flexion une éprouvette en forme de barreau reposant sur deux appuis en appliquant une charge à équidistance des appuis. La seconde est la flexion bi-axiale où une boule soumet un effort sur un disque de verre. La mise en forme de barreaux polis nécessaire dans la première méthode étant difficile, nous avons choisi de caractériser nos verres par flexion bi-axiale. Des échantillons de 20 mm de diamètre et de 1mm d'épaisseur du verre 56GeSe<sub>2</sub>-24Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-20KI ont subi un échange ionique dans un bain CsNO<sub>3</sub>/KNO<sub>3</sub> selon différents temps à 300°C.

La contrainte à la rupture  $\sigma_r$  a été calculée à partir de l'équation suivante [17]:

$$\sigma_r = \frac{3P}{4\pi e^2} \left[ 2(1+\nu) \ln \frac{a}{b} + \frac{(1-\nu)(a^2 - b^2)}{R^2} \right] \quad (\text{Rel.V.3})$$

avec P : charge (N),

e : épaisseur (mm),

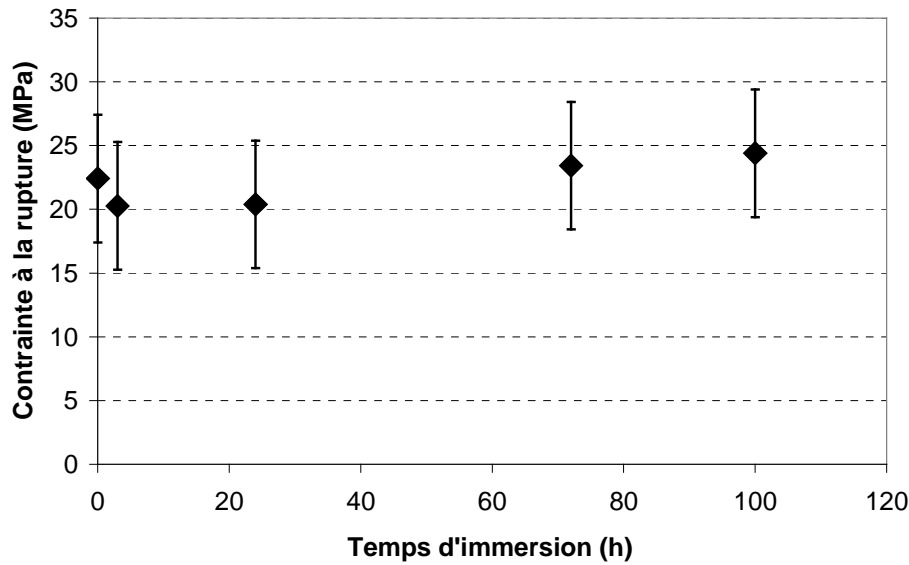
a : rayon du cylindre support (mm),

b : rayon du cylindre de chargement (mm),

R : rayon du disque

$\nu$  : coefficient de Poisson.

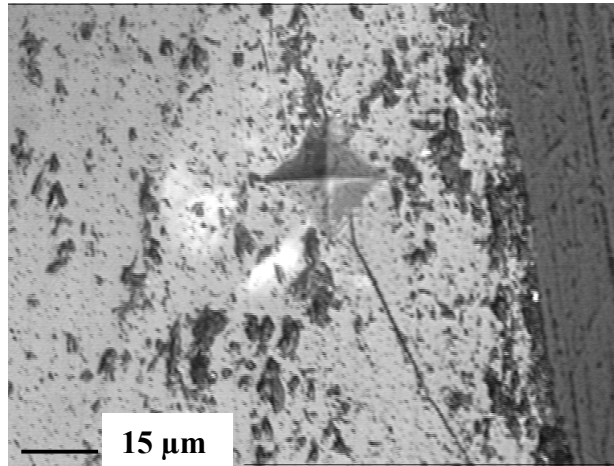
Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure V.27. En raison de la présence d'écaillés sur la surface du verre, l'incertitude des mesures est relativement importante. Nous observons cependant une tendance à l'augmentation de la résistance lorsque le temps d'échange ionique se prolonge.



**Fig. V.27. Evolution de la contrainte à la rupture du verre  $56\text{GeSe}_2\text{-}24\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}20\text{KI}$  en fonction du temps d'échange ionique à  $300^\circ\text{C}$ .**

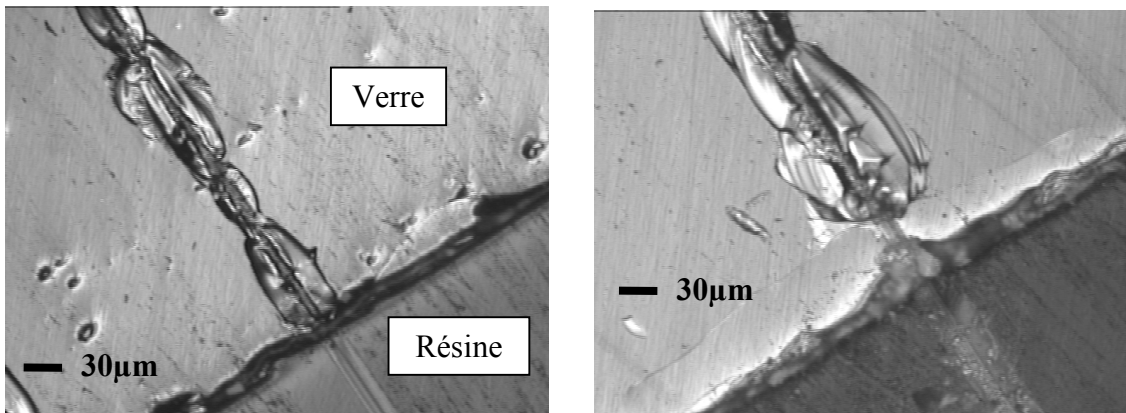
#### 4.7 Dureté surfacique

La mesure de dureté surfacique du matériau après échange ionique nécessite l'utilisation d'un micro-indenteur Vickers. Les verres ont au préalable été enrobés dans de la résine époxy à faible coefficient de rétraction puis polis de manière à rendre la section échangée visible. Malgré, les faibles charges d'indentation utilisées, il a été difficile de caractériser correctement la dureté surfacique. Une bonne caractérisation de la dureté et de la ténacité du matériau nécessite de s'écarter de la surface de l'échantillon, zone de fragilité mécanique. Comme le montre la figure V.28, les empreintes d'indentations ont une largeur et une profondeur d'environ 10 à 15  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à la longueur totale de la zone de diffusion. Cette technique est inefficace pour caractériser la dureté surfacique du matériau au maximum de diffusion.



**Fig. V.28. Empreinte d'indentation, charge 0,3N pendant 5 secondes**

Des essais de rayabilité ont été effectués au laboratoire LARMAUR de Rennes pour mettre en évidence le comportement du verre par modification de la structure surfacique. Cependant, l'utilisation de faibles charges mène directement à l'éclatement du verre (figure V.29). De plus, une discontinuité existe entre le verre, le milieu contenant les ions  $\text{Cs}^+$ , et la résine rendant impossible l'analyse d'une rayure continue.



**Fig. V.29. Observation au microscope optique de rayures réalisées sous une charge de 0,1N sur le verre  $56\text{GeSe}_2\text{-}24\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}20\text{KI}$**

## **5 Conclusion**

Les études portées sur l'introduction d'halogénures d'alcalins dans une matrice vitreuse Ge-Ga-Se ont mené à la synthèse d'une nouvelle génération de verres transparents du visible jusqu'à l'infrarouge lointain. La substitution de l'antimoine par du gallium confère une meilleure réticulation au réseau vitreux et par conséquent de meilleures propriétés thermomécaniques.

L'utilisation de la composition  $63\text{GeSe}_2\text{-}27\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsCl}$  a permis la génération contrôlée de cristaux submicroniques. Les vitrocéramiques obtenues présentent un décalage du début de transmission vers les grandes longueurs d'ondes, tout en gardant une excellente transmission dans la fenêtre atmosphérique 8-12 $\mu\text{m}$ . Les composites créés possèdent simultanément une résistance à la propagation de fissures accrue et un coefficient de dilatation stable. Leur résistance aux chocs thermiques est par conséquent fortement accrue.

La mise en forme de ces vitrocéramiques par pressage à chaud nécessite l'optimisation de paramètres qui sont la température, le temps et la pression. La possibilité de combiner le processus de moulage et celui de céramisation a été démontrée. Le point clé sera d'éviter ou de minimiser une croissance de cristaux incontrôlée durant cette mise en forme.

Les échanges ioniques  $\text{K}^+/\text{Cs}^+$  engendrent de fortes compressions mécaniques. La différence de taille entre les deux ions est trop importante et conduit à l'écaillage surfacique du verre. L'influence de cet échange ionique sur les propriétés mécaniques du verre est difficilement contrôlable. Il serait cependant intéressant de réaliser des échanges ioniques en diminuant le ratio des rayons ioniques par modification du bain et du verre. La modification localisée de l'indice de réfraction créée par échange ionique laisse entrevoir la possibilité de créer des guides d'onde planaires.

## **Bibliographie**

- [1] Thiebault, Claude; Guen, Luc; Eholie, Rose; Flahaut, J.; Ollitrault-Fichet, Rolande. Gallium-germanium-selenium ternary system. Bulletin de la Société Chimique de France, (5-6, Pt. 1), 967-72, 1975
- [2] Ollitrault-Fichet, R.; Eholie, R.; Rivet, J.; Flahaut, J. Study of chalcogenides glasses formed in the gallium-germanium-selenium ternary system. Annales de Chimie (Paris, France), 2(1), 31-40, 1977
- [3] A. Giridhar, S. Mahadevan, 'Chemical ordering in Ge-Ga-Se' glasses, JNCS 126 (1-2), p 161-169, 1990
- [4] Olekseyuk, I. D.; Parasyuk, O. V. System CdSe-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-GeSe<sub>2</sub>. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 40(2), 315-19, 1995
- [5] Olekseyuk, I. D.; Parasyuk, O. V.; Salamakha, P. S.; Prots, Yu. M. The phase equilibria in the quasi-ternary HgSe- Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-GeSe<sub>2</sub> system. Journal of Alloys and Compounds, 238 141-148, 1996
- [6] Olekseyuk, I. D.; Gorout, G. P.; Prodous, Y. Y. 'Glass formation in the quasiternary system Ag<sub>2</sub>Se- Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-GeSe<sub>2</sub>', Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Russian Edition), 67(5-6), 68-69, 2001
- [7] Olekseyuk, I. D.; Mazurets, I. I.; Parasyuk, O. V. 'Phase relations in the ZnSe- Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-GeSe<sub>2</sub> system', Journal of Alloys and Compounds, 351(1-2), 171-175, 2003
- [8] Bozhko, V. V.; Rospopa, M. L. 'Study of optical and electrical properties of the glass system CdSe-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-ASe<sub>2</sub> (A = Ge, Sn)', Fizika i Khimiya Tverdogo Tila, 4(2), 280-287, 2003
- [9] Moon, John; Sanghera, Iasbinder; Harbison, Barry; Aggarwal, Ishwar D. 'Infrared-transparent germanium selenide-based glass', U. S. Pat. Appl., 14 pp., Avail. NTIS Order No. PAT-APPL-8-818 204, 1998
- [10] R.T. Sanderson, Chemical bonds and bond energy, vol 21, Academic Press, New-York, 1976
- [11] Y.S. Tveryanovich, E.G. Nedoshovenko, V.V Aleksandrov, E.Y. Turkina, A.S. Tveryanovich, I.A. Sokolov 'Chalcogenide containing metal chlorides', Glass Physics and Chemistry, 22, 1, p 9, 1996
- [12] M.A. Afifi, A.E. Beckheet, H.T. El-Shair, I.T. Zedan, 'Determination and analysis of optical constants for Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> films near absorption edge', Physica B, 35, p. 308-318, 2003



- [13] Angell C.A., J.N.C.S, 102, p 205-221, 1988
- [14] Wang. D., He. A, Chen. W, Cheng. J, 'K<sup>+</sup>-Ag<sup>+</sup> ion exchange in chalcohalide glasses', 2006
- [15] Stewart G et al, 'Analysis of planar optical waveguide fabrication in ion exchange in glass', IEEE J, Quantum Electron, 17, 529-535, 1981
- [16] A. Jambon, J-P. Carron, 'Diffusion of Na, K, Rb, Cs in glasses of albite and orthoclase composition', Geochimica et cosmochimica Acta, 40(8), p.897-903, 1976
- [17] J.C. Glandus, 'Meaning of the biaxial flexure tests of discs for strength measurements', Journal de Physique, 47 (2), pC1-595, 1986

*Conclusion*

*générale*



## CONCLUSION GENERALE

Le développement de systèmes permettant la vision dans l'obscurité est étudié depuis plusieurs décennies et est encore un objectif majeur des stratégies de défense. Cette technologie trouve aussi un intérêt croissant dans le domaine des applications civiles telles que l'assistance à la conduite de nuit et la maintenance industrielle.

Ce travail a été motivé par le besoin de matériaux infrarouges toujours plus performants techniquement et économiquement. Le germanium et les verres de chalcogénures possèdent chacun leurs avantages et leurs inconvénients. Ce travail propose une nouvelle solution avec des matériaux composites que sont les vitrocéramiques.

Les premières vitrocéramiques transparentes dans l'infrarouge moyen ont été réalisées de façon reproductible au laboratoire Verres et Céramiques de l'université de Rennes. Ces vitrocéramiques présentent une bande de transmission allant du visible jusqu'à 11,5  $\mu\text{m}$ . La formation de cristaux de CsCl ayant une taille comprise entre 50 et 100nm a conduit à une croissance continue de la charge critique à l'initiation de fissures en fonction du temps de recuit. Cette charge critique a pu être augmentée par un facteur 5 à 6. La vitesse de cristallisation de phase CsCl a été contrôlée grâce à la mobilité réduite de gros cation  $\text{Cs}^+$  au sein de la matrice vitreuse à forte viscosité.

Afin d'étendre le domaine de transmission jusqu'à la troisième fenêtre atmosphérique de 8 à 12  $\mu\text{m}$ , de nombreux diagrammes vitreux à base de Ge-Sb-Se avec addition d'halogénures d'alcalin ont été explorés. La substitution du soufre par le sélénium rend ces verres noirs, et décale la coupure multiphonon jusqu'à 16 $\mu\text{m}$ . Le système  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-RbI}$  a particulièrement été étudié et des vitrocéramiques transmettant dans le lointain infrarouge, ont été obtenues par nucléation-croissance contrôlée. L'insertion d'éléments fortement ioniques dans une matrice covalente a permis de contrôler la vitesse de croissance cristalline par diffusion d'ions non pontants. Ainsi, des cristaux de RbI de tailles homogènes variant de 150 à 200 nm ont été générés dans le volume en ayant une très faible incidence sur la transmission infrarouge dans les grandes longueurs d'ondes. Les vitrocéramiques présentent généralement une diminution de dureté et un accroissement de la résistance à la propagation des fissures. Dans ce manuscrit, la possibilité de combiner le processus de moulage à la cristallisation contrôlée sans modifications importantes des propriétés optiques du composite a été

démontrée. Les vitrocéramiques obtenues ont montré une excellente aptitude à la duplication de moule.

Une nouvelle génération de verres transparents du visible jusqu'au moyen infrarouge a été synthétisée au laboratoire Verres et Céramiques. Ces verres ont été synthétisés à partir du système Ge-Ga-Se avec introduction d'halogénures d'alcalins. La substitution de l'antimoine par du gallium confère une réticulation supérieure du réseau vitreux et par conséquent de meilleures propriétés thermomécaniques. La génération de cristaux de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , de façon contrôlable, à partir du verre  $63\text{GeSe}_2\text{-}27\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}10\text{CsCl}$  a conduit à l'obtention de vitrocéramiques présentant une excellente transmission dans la fenêtre atmosphérique 8-12 $\mu\text{m}$ . Les composites présentent une résistance à la propagation de fissures fortement accrues et la possibilité d'être moulés.

Différents mécanismes ont été proposés pour augmenter les propriétés mécaniques des verres. Ainsi, des échanges ioniques  $\text{K}^+/\text{Cs}^+$  ont été réalisés dans des bains de nitrate. La diffusion de ces deux espèces conduit à l'écaillage surfacique du verre et à une modification locale de l'indice de réfraction. Il s'agit ici des premières expertises dans ce domaine. L'objectif est de démarrer la faisabilité de guide d'onde planaire et la possibilité de renforcer mécaniquement ces verres en créant une compression superficielle.

Les résultats présentés dans ce manuscrit doivent être considérés comme une première approche à la compréhension du phénomène de nucléation-croissance dans les verres de chalcogénures. La maîtrise du choix de composition du verre menant à la cristallisation de nanoparticules nécessite des informations plus approfondies sur la modification du réseau vitreux lors des phases de nucléation et de croissance. Cependant, la synthèse et la purification d'une nouvelle génération de verres transparents du visible jusqu'à l'infrarouge laissent entrevoir de nombreuses applications notamment dans le domaine de systèmes optiques travaillant dans l'infrarouge afin de faciliter leur alignement.

## RESUME

Today, optics for thermal imaging are essentially constituted of costly single crystalline germanium or polycrystalline ZnSe. The chalcogenide glasses are considered as promising candidates for thermal imaging, especially in the 8-12  $\mu\text{m}$  region, because of the relatively low cost of raw materials and the possibility of producing complex optics by moulding. The low mechanical properties compared to oxide glasses is the weak point of chalcogenide glasses.

In this way, some new vitreous systems were investigated, based on the introduction of ionic compound such as alkaline halide in the highly Ge-Sb-Se covalent glassy matrix. Mechanical properties, resistance to corrosion and the possibility to control the crystallisation of specific compositions were studied.

The synthesis of an innovative material transmitting light from the visible to the long infrared region was realised by the alkaline halide introduction in the  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$  system. These glasses keep a very high transmission until 16  $\mu\text{m}$ . A new distillation process under dynamic vacuum has permitted the elimination of  $\text{H}_2\text{O}$  and Ge-O absorption bands.

To optimise the temperature and time parameters of nucleation, the activation energy of crystallisation and the Avrami coefficient were calculated. The possibility to obtain glass-ceramics with controllable crystal size and keeping a very good transmission in the IR have been demonstrated for the first time. Reproducible crystals of 100nm size, permit the increase the resistance to fracture propagation of glass-ceramics. The possibility to combine ceramisation and the shaping of glass-ceramics by moulding process has been checked.

In order to increase mechanical properties, ions diffusion experiments were realised. The ion exchange depth reaches until 15  $\mu\text{m}$ . The diffusivity rate was calculated according to temperature treatment. Changes in the surface refractive index the possibility of anti-reflection coating or planar waveguide applications.

MOTS CLES : *Verres de chalcogénures – Vitrocéramiques – Infrarouge – Moulage – Purification – Etude de dévitrification – Propriétés mécaniques – Constantes élastiques – Dureté – Ténacité – Echange ionique*

## RESUME

Ce travail est motivé par le besoin de nouveaux matériaux transparents dans l'infrarouge pour satisfaire aux spécifications de plus en plus exigeantes de l'imagerie thermique.

Dans cette optique, de nouvelles compositions vitreuses basées sur la présence de composés fortement ioniques dans une matrice covalente de chalcogénures ont été synthétisées. Les propriétés thermo-mécaniques, la durabilité chimique envers des milieux agressifs et la capacité à générer des cristaux de façon contrôlable de compositions vitreuses spécifiques ont été étudiées.

La synthèse d'une nouvelle génération de verres transparents du visible au lointain infrarouge a été réalisée par addition d'halogénures d'alcalins au système  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ . Ces verres maintiennent une transmission dans l'infrarouge jusqu'à 16  $\mu\text{m}$ . Un nouveau système de distillation sous vide dynamique a permis l'élimination des bandes d'absorption parasites.

Des études de dévitrification ont été effectuées dans le but de déterminer les énergies d'activation et les coefficients d'Avrami et d'optimiser les paramètres thermiques et temporels de nucléation-croissance. Nous avons démontré pour la première fois que des vitrocéramiques transparentes dans l'infrarouge lointain pouvaient être obtenues de façon reproductible. Des cristaux, dont la taille inférieure à 100 nm peut être contrôlée, permettent une augmentation de la résistance à la propagation des fissures et par conséquent une résistance accrue aux chocs thermiques. L'aptitude à combiner le processus de céramisation et la mise en forme par moulage de certaines compositions vitreuses a été démontrée.

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques des verres, des trempes chimiques ont été effectuées. Des profondeurs d'échanges ioniques, entre alcalins présents dans le verre et dans un bain de nitrate, ont atteint 15  $\mu\text{m}$ . Les vitesses de diffusion ont été calculées. Les changements d'indices surfaciques laissent entrevoir des possibilités d'application de couches anti-reflets ou de guide d'onde planaire.

MOTS CLES : *Verres de chalcogénures – Vitrocéramiques – Infrarouge – Moulage – Purification – Etude de dévitrification – Propriétés mécaniques – Constantes élastiques – Dureté – Ténacité – Echange ionique*